

SÉRIE A, n° 4221

N° D'ORDRE

5072

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul TOLEDANO

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES BORATES DE POTASSIUM ET DE RUBIDIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le octobre 1964 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

ROLLET }
CHARLOT } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, ÉDITEUR-IMPRIMEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

1964

SÉRIE A, N° 4221

N° D'ORDRE

5072

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul TOLÉDANO

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES BORATES DE POTASSIUM ET DE RUBIDIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le octobre 1964 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

ROLLET }
CHARLOT } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, ÉDITEUR-IMPRIMEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

—
1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
PREVOST	T	Chimie organique.	JOST	T	Physiologie comparée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
TEISSIER	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	MALAVARD	T	Aviation (Techniques aéronaut.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	NORMANT	T	Chimie organique.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	BENARD	T	Chimie minérale.
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	MAKÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	KIRDMANN	T	Théories chimiques.
DRACH	T	Zoologie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
EPHROSSI	T	Génétique.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
RIVIERE	T	Géologie S. P. C. N. et Sédimentologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	EBRESMANN	T	Topologie algébrique.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	FRANCON	T	Physique (S. P. C. N.).
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
MORAND	T	Physique Enseignement.	PISOT	T	Techniques mathématiques de la Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	ROCH	T	Géologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des Fluides.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
DANJON	T	Astronomie.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
PEITIT	T	Biologie maritime.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
GALLIEN	T	Embryologie.	RIZET	T	Génétique.
EICHORN	T	Botanique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	SOUCRAY	T	Chimie générale.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.	M ^{me} CHAIN	T	Chimie biologique.
QUELET	T	Chimie organique.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	LEDERER	T	Chimie biologique.
JUNG	T	Pétrographie.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques II (E. N. S.).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
CAQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	COTTE	T	Physique Électricité.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
AMIEL	T	Chimie générale.	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.	OLMER	T	Énergétique générale.
J.-P. MATHIEU	T	Physique Optique.	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
COUTEAUX	T	Cytologie.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
MAY	T	Zoologie (Orsay).	BARCHKOWITZ	T	Chimie physique.
			BROSSEL	T	Physique atomique.



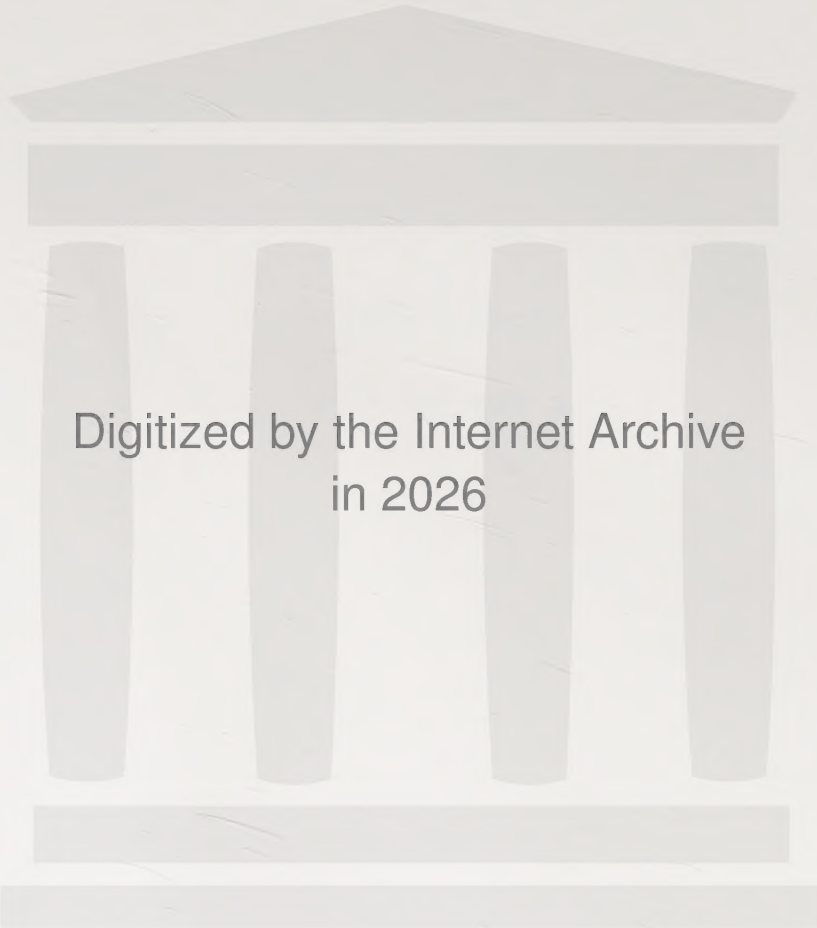
BUSER	T	Physiologie comparée.	TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).	CAILLEUX		Géologie (S. P. C. N.).
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).	MAGNAN	T	Physique (S. P. C. N.).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).			Biologie végétale (S. P. C. N.).
NOÏROT	T	Évolution des Êtres organisés.	M ^{lle} FOURCROY		
PANNETIER	T	Chimie générale.	M ^{me} CHOQUET		
POSSOMPES	T	Zoologie.	BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
PULLMANN	T	Chimie quantique.			Physiologie générale.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	M ^{lle} VEILL		Microbiologie.
			LWOFF	T	Mécanique physique et expérimentale.
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.	SIESTRUNK	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
VILLE	T	Économétrie.			Physique P. C. B. (Orsay).
WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).	BROCHARD	T	Mécanique générale.
DODE	T	Chimie (Orsay).	CABANNES	T	Mécaniques I (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.	LESIEUR	T	Mécanique générale (Orsay).
GUINOCHE	T	Biologie végétale S. P. C. N. (Orsay).	MAZET	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			CAIRE		
ROLLET	T	Chimie minérale.	COMOLET	T	Mécanique des Fluides.
M ^{lle} JOSSEN	T	Chimie (S. P. C. N.).	CORABOEUF		Physiologie animale (Orsay).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
			GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	HOULLON		Biologie animale (P. C. B.).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	JULLIEN J.		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).	MALGRANGE	T	Technique mathématique de la Physique (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).			Anthropologie.
GERMAIN	T	Mécanique théorique des Fluides.	OLIVIER	T	Botanique II (Orsay).
LUCAS G.	T	Géologie.	NOZERAN	T	Physique E. N. S. (Orsay).
ALLARD	T	Chimie physique.	BLANC-LAPIERRE	T	Botanique (Orsay).
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales.	CHEVAUGEON	T	Mathématiques (Orsay).
			KAHANE	T	Mathématiques (E. N. S. féminines).
BRICART	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.	SAMUEL	T	Astronomie (Orsay).
					Mécanique céleste.
M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psychophysologie.	KOURGANOFF	T	Physique (S. P. C. N.).
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).	THIRY		Physique (P. C. B.).
JULIA M.	T	Études des Moléculaires naturelles complexes.	ABELÈS		Géologie.
			AMAT		
LENDER	T	Biologie animale S.P.C.N. (Orsay).	AUBOIN		
MAGAT	T	Physico-chimie des radio-éléments.	M ^{me} BENOÎT		
			GUEUTAL		Physique nucléaire et radio-activité.
M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.	BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
MONOD	T	Chimie du métabolisme.			
BENOÎT	T	Physiologie animale (Orsay).	BRUHAT	T	Mathématiques M. P. C.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	CHABBAL		Physique M. G. P. (Orsay).
LEMÉE	T	Physiologie végétale B.M.P.V. (Orsay).	DEHEUVELS	T	Mathématiques propéd. (Orsay).
			D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M. P. C. (Orsay).	FURON		Géologie (S. P. C. N.).
CHATELET M.	T	Chimie (P. C. B.).	M ^{me} GANS	T	Génétique.
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	GENEVES		Biologie végétale P. C. B.
MATTLER	T	Physique (S. P. C. N.).	GUILBERT		Physique (C. U. S. Orléans).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	HUPE		Pétrographie.
BERTIN	T	Électronique (Orsay).	HOLLANDE	T	Biologie générale.
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	LIONS	T	Analyse numérique.
M ^{me} COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique physique.	MAITTE		Chimie (P. C. B.).
			MEYER		Physique propédeutique.
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.	NICOLAS		Géologie appliquée.
			PANIGEL		Biologie générale.
FRANC	T	Biologie animale (P. C. B.).	RAVIER		Pétrographie.
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	ROSEAU	T	Mécanique théorique des Fluides.
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale.	ROUBINE		Électronique.
ACHER		Chimie biologique (Orsay).	SILBER	T	Chimie (P. C. B.).
BAUDOIN		Biologie animale (P. C. B.).	UEBERSFELD	T	Électronique.
BEAUMONT		Biologie animale (S. P. C. N.).	YVON	T	Théories physiques.
BLAMONT	T	Géophysique de l'ionosphère.			
BOURREAU		Botanique.			
CURIE D.	T	Physique (M. G. P.).			
DURAND-DELGA	T	Géologie.			
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).			
HELLER	T	Physiologie végétale.			

Secrétaire général R. POULLAIN.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

MONSIEUR A.-P. ROLLET

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale des Sels de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de M. le Professeur A.-P. ROLLET. Je suis heureux de pouvoir lui témoigner ma gratitude pour l'intérêt constant et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

J'exprime aussi ma vive reconnaissance à M. le Professeur CHRÉTIEN, mon parrain auprès du C. N. R. S., pour la bienveillance qu'il m'a toujours manifestée et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

M. le Professeur CHARLOT a bien voulu faire partie de mon jury et me donner le sujet de la seconde thèse, qu'il me permette de l'en remercier.

J'exprime toute ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui matériel qu'il m'a accordé.

Enfin je ne saurais oublier l'ambiance amicale et l'esprit d'entraide qui régna toujours à l'intérieur du Laboratoire. J'en remercie tous mes camarades.

Contribution à l'étude des borates de potassium et de rubidium ⁽¹⁾

par

Paul TOLÉDANO,

Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie minérale des Sels, 8, rue Cuvier, 5^e.
(Professeur A.P. Rollet)

INTRODUCTION.

Ce travail se situe dans le cadre d'une étude générale des borates entreprise au laboratoire du Professeur Rollet, à la Faculté des Sciences de Paris.

Les borates donnent facilement des anions condensés, et, dans le cas des sels anhydres, on aboutit souvent à des édifices macroioniques de types très divers. Depuis quelques années l'attention s'est portée sur ces corps et un gros effort a été fourni pour établir la structure des anions polyboriques (Zachariasen, Krogh-Moe, etc.).

Le laboratoire où j'ai travaillé concentre son activité sur l'étude des équilibres entre phases et sur l'examen calorimétrique des invariants. Le principal procédé d'investigation est l'analyse thermique par échauffement. Cette méthode, en général dédaignée par les chercheurs, du moins jusqu'aux environs de 1925, présente de très sérieux avantages, notamment celui de permettre la conduite de la cristallisation. Alors que la méthode classique du refroidissement livre l'expérimentateur

(¹) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

à la merci des phénomènes de surfusion et des caprices de la formation des germes, la méthode de l'échauffement laisse tout loisir de procéder préalablement à une cristallisation dans des conditions précises, conduisant soit à un équilibre métastable, soit à l'équilibre stable.

Un autre intérêt de l'étude de l'échauffement est la mise en valeur des invariants, qui sont les premiers phénomènes thermiques rencontrés dans la plupart des cas. L'examen calorimétrique de ces invariants fournit des renseignements quantitatifs et permet une interprétation bien plus sûre des diagrammes d'équilibre que l'ancienne méthode du refroidissement, où l'expérimentateur se contentait souvent de l'examen des branches de liquidus constituant le début de la cristallisation, l'invariant final étant quelquefois un peu flou.

Dans le cas particulier des systèmes binaires renfermant l'eau, l'analyse thermique à l'échauffement, conduite sous pression, permet la recherche des hydrates qui n'apparaissent qu'au-dessus du point d'ébullition normal de la solution saturée.

J'ai entrepris dans cet esprit l'étude des borates de potassium et de rubidium.

La première partie de ce Mémoire concerne l'état de nos connaissances sur les borates alcalins, et précise les méthodes et techniques utilisées au cours de ce travail. Elle se subdivise en deux chapitres :

Chapitre I : Généralités et historique.

Chapitre II : Méthodes expérimentales et techniques utilisées.

La seconde partie groupe les résultats obtenus dans le cas des borates de potassium et comprend trois chapitres :

Chapitre III : Le système binaire $K_2O-B_2O_3$.

Chapitre IV : Le système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$.

Chapitre V : Les systèmes binaires eau-borate de potassium.

Enfin dans une troisième partie sont exposés les résultats obtenus dans l'étude des borates de rubidium. Cette dernière partie est divisée en deux chapitres :

Chapitre VI : Le système ternaire $H_2O-Rb_2O-B_2O_3$.

Chapitre VII : Les systèmes binaires eau-borate de rubidium.

Il est nécessaire de préciser ici la nomenclature utilisée dans ce Mémoire. La grande diversité de modes d'écriture des polyborates, rencontrée dans la littérature scientifique, résulte de la connaissance imparfaite que nous avons des anions polyboriques. Bien que ces dernières années de nombreux chercheurs ([1] à [26]) se soient intéressés à la constitution de ces anions, et que plusieurs structures soient aujourd'hui connues,

les résultats ne sont pas complets; en particulier il n'est pas certain que la structure ne subisse pas de variation selon l'identité des cations, et qu'on puisse attribuer à un sel de potassium celle qui a été déterminée pour un borate de sodium, de lithium, ou de césium. C'est pourquoi j'ai utilisé d'une manière générale, dans ce Mémoire, la vieille écriture dualistique et la nomenclature qui en découle.

Cette nomenclature, bien que critiquable par son arbitraire, est encore très employée car elle offre l'avantage de ne prêter à aucune ambiguïté et d'être d'une écriture facile. Elle n'a pas d'autre prétention que d'exprimer clairement une composition chimique, en attendant que le problème structural des anions polyboriques soit entièrement résolu.

PREMIÈRE PARTIE.

GÉNÉRALITÉS.

I. — HISTORIQUE.

1. Les borates de potassium.

Les équilibres liquide-solide du système binaire $K_2O-B_2O_3$ ont été étudiés en 1935 par Rollet ([27], [28]) entre les compositions pondérales 40 et 95 % en anhydride borique. Le diagramme obtenu fait apparaître six branches de liquidus correspondant à cinq borates : le monoborate, le diborate, le triborate à fusion non congruente, le tétraborate et le pentaborate qui fond en limite de congruence. Ce dernier sel est trimorphe. Au-delà, les mélanges ont de plus en plus tendance à former des verres et exigent pour cristalliser des recuits extrêmement longs.

Les équilibres liquide-solide du système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$ ont été explorés à 30°C par Dukelski [29]. Les borates hydratés qui se manifestent à cette température sont le monoborate $B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2,5 H_2O$, le diborate $2B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4 H_2O$ et le pentaborate $5B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 8 H_2O$.

Plus tard, Carpéni [30] a tracé cinq isothermes à 5, 25, 45, 85 et 95°C, mais elles sont très incomplètes. La région plus alcaline que le monoborate n'a pas été étudiée. A 45°C et aux températures inférieures, 5 et 25°C, on distingue :

— une partie de la branche du monoborate. Ce sel, tel que cet auteur l'écrit, serait dihydraté (BO_3H_2K soit $B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2 H_2O$), ce qui est en désaccord avec le degré d'hydratation trouvé par Dukelski ($2,5 H_2O$);

— le domaine du diborate; mais il n'est pas précisé s'il s'agit d'un hydrate à 4 ou 5 molécules d'eau;

— le domaine du pentaborate octohydraté, $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;

— le domaine de l'acide borique, BO_3H_3 .

A 85 et 95°C on observe un domaine supplémentaire qui s'interpose entre les branches du pentaborate et du diborate; c'est celui du pentaborate dibasique dont la formule donnée est $\text{B}_5\text{O}_9\text{HK}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, soit en écriture dualistique : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Mais ce corps, étudié par la suite [31], s'est révélé être le pentahydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ déjà mis en évidence par Auger [32].

Le monoborate de potassium : $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$. — Anhydre, ce monoborate (ou métaborate) est une espèce à fusion congruente qui appartient aux équilibres liquide-solide du système binaire $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [27]. Il se présente en tablettes ou prismes hexagonaux de structure rhomboédrique et fond à 947 [33], 950 [27] ou 968°C [34]. Zachariasen [9] a étudié sa structure cristalline. La maille renferme 2 molécules $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$. Les cristaux abandonnés à l'air fixent rapidement l'humidité et le gaz carbonique.

L'hydrate qui se manifeste dans l'isotherme 30°C est, selon Dukelski, le composé $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; cependant son degré d'hydratation a été contesté : Atterberg [35], Menzel [36] et Ferrari [37] l'ayant analysé trouvent $3\text{H}_2\text{O}$. Lehmann et Gaube [38] avancent, eux, l'hypothèse qu'il s'agit de 2,66 molécules d'eau, soit $8/3\text{H}_2\text{O}$; ce qui correspond à la formule structurale $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Un autre hydrate du monoborate de potassium a été signalé en 1921 par Rosenheim et Leyser [39] qui l'ont obtenu vers 0°C : le composé $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Le diborate de potassium : $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$. — Anhydre, ce sel se manifeste dans le binaire $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ avec une fusion congruente à 815°C. Il peut être préparé à partir d'un mélange en proportion stœchiométrique d'acide borique et de carbonate de potassium chauffé vers 1000°C durant un temps assez court, puis recuit aux environs de 750°C. Chauffé dans un courant d'air humide vers 400°C, il perd lentement de l'acide borique [40]. Le cristal est triclinique; Krogh-Moe en a donné les paramètres et la densité [41].

L'hydrate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est mis en évidence par l'isotherme 30°C [29]; il se présente sous forme de cristaux ayant l'aspect de bipyramides tronquées. Dukelski avait indiqué une symétrie monoclinique mais une détermination complète de la structure de cet hydrate vient d'être publiée très récemment [20] : le cristal de diborate de potassium tétrahydraté est orthorhombique; 4 molécules $\text{K}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont contenues dans la maille unité. L'anion polyborique est identique à celui du borax [16].

Haladjian et Carpéni [42] ayant étudié la déshydratation de ce sel par thermogravimétrie en atmosphère saturée d'eau à 95°C, ont pu mettre en évidence les hydrates inférieurs $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le dihydrate a pu d'autre part être obtenu par ces auteurs par cristallisation d'une solution aqueuse à 114°C.

Plusieurs autres hydrates à 8, 6 et 5 H_2O ont également été signalés ([29], [35], [36], [39], [43]).

Le triborate de potassium : $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$. — Ce composé n'est connu qu'à l'état anhydre. Il constitue une phase solide, à fusion non congruente, du binaire $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Il se dissocie à 825°C avant de fondre. Il peut ne pas apparaître et dans ce cas une eutexie métastable est observée à 752°C avec les phases solides $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ et $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$. La symétrie du cristal est triclinique : elle a été étudiée par Krogh-Moe [41] ainsi que sa densité.

Le tétraborate de potassium : $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$. — De même que le triborate, le tétraborate n'a été observé qu'à l'état anhydre. Préparé par Le Chatelier [44] par fusion d'un mélange de potasse et d'anhydride borique en proportion stœchiométrique, ce sel se manifeste dans le binaire $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ avec une fusion congruente à 857°C.

Le pentaborate de potassium : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$. — Anhydre, il constitue une phase solide du système binaire $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ([27], [28]) avec une fusion à 780°C en limite de congruence. Il peut être préparé par déshydratation de l'octohydrate par chauffage à 300°C ou par fusion d'un mélange en proportion théorique d'acide borique et de potasse. On peut également l'obtenir par action de l'acide borique sur le chlorure ou l'azotate de potassium dans un courant de vapeur d'eau [40]. Sous l'influence de la vapeur d'eau, il perd lentement de l'acide borique dès 250°C.

Le pentaborate anhydre est trimorphe [28]. La variété α , orthorhombique [45], stable au point de fusion 780°C, se transforme en β en dessous de 720°C. La forme β également orthorhombique [23] peut se maintenir à l'état métastable au-dessus de cette température, et donne alors une transition à 760°C. La structure cristalline de cette forme a été étudiée par Krogh-Moe. La troisième variété γ de symétrie monoclinique [41] semble être métastable à toute température. C'est elle qui se forme d'abord au cours de la déshydratation du pentaborate hydraté [28].

Le pentaborate octohydraté a été signalé pour la première fois par Ram-melsberg [46]. C'est une phase solide du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Il se présente sous la forme de cristaux orthorhombiques peu solubles dans l'eau froide. Sa structure a été l'une des premières étudiées ([24], [25], [26]). Il est facile à préparer par refroidissement d'une solution aqueuse saturée à chaud. Il peut également être obtenu en faisant passer un courant de

gaz carbonique dans une solution de mono ou de diborate de potassium [47].

La solubilité de ce sel a été étudiée par Rollet et Andrès [40] entre la température de l'eutexie glace-sel ($-0,53^{\circ}\text{C}$) et le point d'ébullition normal de la solution saturée ($102,32^{\circ}\text{C}$).

L'hydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se forme au cours de la déshydratation de l'octohydrate, dans un courant d'air humide entre 170 et 250°C ([40], [42]). Cette déshydratation est réversible.

Le pentaborate dibasique de potassium : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$. — Le sel $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été préparé pour la première fois par Auger [32] en chauffant en tube scellé une solution concentrée de diborate de potassium. Plus récemment il a été obtenu par Carpéni ([31], [48]) par évaporation vers 80°C d'une solution d'acide borique et de potasse en proportion théorique.

Ce composé constitue une phase solide du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [30]. Carpéni, Haladjian et Pilard [31] indiquent comme température limite au-dessous de laquelle cette phase ne peut plus apparaître : $T = 52,5 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$.

La déshydratation de ce borate a été étudiée par thermogravimétrie [31] : le trihydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{K}_2\text{HB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) semble se former vers 140°C . Le monohydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{K}_2\text{HB}_5\text{O}_9$) apparaît vers 350°C . Une déshydratation plus poussée semble conduire à un produit qui n'est plus un composé défini; ce fait indiquerait l'existence d'un anion $[\text{HB}_5\text{O}_9]^{2-}$ [31].

2. Les borates de rubidium.

Ils ont été très peu étudiés. Le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ a été exploré à 18°C par Andrès [49] (voir *fig. 15*). Les borates en équilibre avec la solution sont : le monoborate $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, le diborate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et le pentaborate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Le monoborate de rubidium : $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. — Ce sel apparaît pour la première fois dans l'isotherme d'Andrès. Son degré d'hydratation est entaché de la même incertitude que celui du monoborate de potassium isomorphe (§ 1) ([35] à [38]). C'est un composé déliquescent et très soluble qui absorbe rapidement le gaz carbonique de l'air.

Le diborate de rubidium : $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$. — Anhydre, ce sel a été obtenu par Reichle [50] en milieu alcoolique.

L'hydrate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ constitue une phase solide du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Il a été isolé pour la première fois par Reissig [51] qui lui a attribué 6 molécules d'eau. Ce diborate, de symétrie orthorhombique, n'est pas isomorphe du sel de potassium qui cristallise avec 4 molécules d'eau.

Le pentaborate de rubidium : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$. — Le sel anhydre, de symétrie orthorhombique, est isomorphe du pentaborate de potassium β . Les paramètres du cristal et sa densité ont été déterminés par Krogh-Moe [23].

L'hydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est une phase, à solubilité congruente, du ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Il avait déjà été préparé par Rosenheim et Leyser [39] qui lui avaient attribué un degré d'hydratation supérieur ($10\text{H}_2\text{O}$). Il cristallise dans le système orthorhombique, et semble être isomorphe du sel de potassium $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Sa solubilité dans l'eau a été étudiée [40] de la température de l'eutexie glace-sel ($-0,43^\circ\text{C}$), à la température d'ébullition normale de la solution saturée ($102,2^\circ\text{C}$).

II. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

Deux méthodes expérimentales principales ont permis d'établir les diagrammes d'équilibres liquide-solide. Ce sont d'une part l'analyse thermique, ou exploration à température variable (la composition globale restant constante), d'autre part la détermination des solubilités, ou exploration à température constante des solutions saturées. L'étude thermogravimétrique effectuée systématiquement a pu dans certains cas fournir quelques indications. En outre, chaque fois qu'il a été possible, les espèces chimiques ont été caractérisées par leur diagramme de diffraction de rayons X.

A. — ANALYSE THERMIQUE ET CALORIMÉTRIE DES INVARIANTS.

Cette méthode consiste dans l'étude de la chaleur absorbée ou dégagée par une substance qui subit des transformations physiques ou chimiques au cours d'un changement de température; elle permet ainsi de déceler les phénomènes qui se produisent.

Si l'on soumet l'échantillon à une variation lente et régulière de température, toute modification dans le nombre de phases se traduit, sur la courbe donnant la température de la substance en fonction du temps, par une brisure ou par un palier. La présence d'un palier trahit l'existence d'un équilibre invariant (coexistence de trois phases dans le cas d'un système binaire). La mesure de la longueur du palier, rapportée à une masse unité de produit, permet une détermination relative des quantités de chaleur mises en jeu au cours de ce phénomène. C'est la calorimétrie des invariants.

Si l'on porte sur un graphique (graphique de Tammann) cette longueur, en fonction de la composition du mélange, on obtient en principe deux segments de droite dont l'intersection se produit à la composition de l'eutexie, ou à celle de la combinaison qui subit la décomposition périectique (cas d'une transition). Sur les figures représentées dans ce

Mémoire, les graphiques de Tammann sont tracés en utilisant, pour axe des compositions, les paliers d'invariance (l'unité des longueurs de palier portées en ordonnée est arbitraire). L'intersection des segments de droite avec le palier d'invariance fixe la composition pour laquelle la transformation considérée cesse de se produire, et aide ainsi à préciser la formule de la combinaison voisine.

La technique utilisée est celle de l'analyse thermique à l'échauffement. Cette méthode est la seule possible lorsque la cristallisation est difficile, en particulier pour les mélanges binaires $K_2O-B_2O_3$ qui ne cristallisent qu'après des recuits très prolongés. C'est également la seule qui convient pour l'étude sous pression des systèmes binaires eau-borate. Elle présente d'ailleurs divers avantages sur l'analyse thermique par refroidissement, entre autres celui d'une mise en œuvre d'un composé cristallisé et défini, et aussi celui d'éliminer la surfusion.

Les mélanges sont préparés par pesée. La masse totale qui reste à peu près constante, au cours d'un ensemble de mesures, est toujours notée afin de permettre d'effectuer systématiquement l'étude calorimétrique des invariants (tracé des graphiques de Tammann).

3. Analyse thermique sous la pression atmosphérique.

Dans l'étude du système binaire $K_2O-B_2O_3$, le mélange à étudier est fondu dans un creuset de platine placé dans un four vertical à échauffement quasi linéaire. L'homogénéisation est assurée grâce à un agitateur de platine alors que le produit est liquide. Cet agitateur est ensuite retiré.

L'une des soudures d'un thermocouple, en platine-platine 10 % de rhodium, est plongée nue dans le mélange en fusion, l'autre soudure étant placée dans une jaquette thermostatique maintenant une température constante de 100°C.

Après refroidissement et cristallisation complète, le mélange est soumis à l'analyse thermique. L'enregistrement de la courbe donnant la température en fonction du temps est réalisé à l'aide d'un potentiomètre Méci. La sensibilité utilisée est de 0,4 mV/cm avec une vitesse de déroulement de 3 mm/mn.

L'analyse thermique à la pression atmosphérique a également été employée pour l'étude des systèmes eau-borate aux basses températures. Le tube laboratoire est en argent. Le couple cuivre-constantan utilisé (dont les fils sont isolés) est protégé par une fine gaine d'acier. L'emploi du verre pyrex a dû être abandonné car, pour les mélanges riches en eau, la formation de glace provoquait l'éclatement du tube. Le mélange étudié étant mis à refroidir, la gaine protège-couple est d'abord utilisée comme agitateur, afin d'homogénéiser la substance; cette gaine est ensuite maintenue dans l'axe du tube laboratoire lorsque le mélange

devient très consistant. Un bouchon de caoutchouc obturant le tube d'argent, et livrant passage à la gaine protège-couple, a été utilisé pour les composés qui au contact de l'air auraient risqué de se carbonater ou de s'hydrater (monoborate); toutes les manipulations sont alors effectuées dans une boîte à gants en atmosphère sèche et exempte de CO_2 .

4. Analyse thermique sous pression.

Au-delà de la température d'ébullition des mélanges, il n'est plus possible d'étudier les systèmes binaires eau-borate sous la pression atmosphérique. Une étude en récipient clos est donc nécessaire. L'appareil employé est la bombe d'acier décrite par Rollet et Bouaziz ([52], [53]). Elle est réalisée en acier inoxydable (acier Ugine NS 22/S). Le corps de la bombe a 30 mm de diamètre intérieur, l'épaisseur des parois est de 6 mm; elle est suffisante pour supporter une pression de plusieurs centaines d'atmosphères. A la partie supérieure, un rodage incliné à 45° correspond à un couvercle muni d'un tube protège-couple. Un joint de cuivre recuit préalablement vers 600°C afin de le rendre plus malléable assure l'étanchéité du couvercle. Un chapeau se vissant sur le corps de la bombe vient coiffer le tout. Il est muni d'un col à six pans qui permet un serrage énergétique. A l'intérieur, un tube d'argent, isolé des parois de la bombe par une feuille mince d'amiant (0,5 mm), sert de tube laboratoire. Son diamètre est de 27 mm et sa longueur de 80 mm. L'échantillon finement broyé y est placé après avoir été analysé. La masse du mélange (environ 30 g) est notée afin d'établir le graphique de Tammann.

Cette bombe a permis de travailler jusqu'à 400°C , température au-delà de laquelle l'étanchéité du dispositif n'est plus absolue. Cette température limite est cependant suffisante pour suivre la déshydratation jusqu'à l'obtention des borates anhydres.

Le thermocouple utilisé est en cuivre-constantan; son étalonnage a été réalisé en prenant dans les mêmes conditions le point de fusion de composés organiques. En plus de cet étalonnage, une correction « d'espace nuisible » est nécessaire : lorsque la température s'élève une partie de plus en plus importante de l'eau se trouve retranchée de l'équilibre liquide-solide, pour venir, à l'état de vapeur, occuper l'espace libre de l'appareil. La composition de l'ensemble étudié se trouve donc changée. La correction à effectuer peut être approximativement calculée, elle est nécessaire pour l'établissement correct des graphiques de Tammann.

5. Analyse thermique des borates de rubidium.

Par suite du prix élevé des sels de rubidium, les techniques utilisées pour leur étude ont dû être adaptées afin de nécessiter le minimum de produit. La bombe à analyse thermique sous pression utilisée est identique

à celle employée pour les borates de potassium, mais de dimensions réduites. Le tube laboratoire en argent a un diamètre intérieur de 16 mm, une épaisseur de 1 mm, et une longueur de 37 mm. C'est un tube identique qui a servi pour les mesures à la pression atmosphérique. Il a permis de travailler avec une masse de produit d'environ 5 g.

B. — ÉTUDE DES SOLUTIONS SATURÉES.

6. Mesure des solubilités sous la pression atmosphérique.

Cette étude est classique. Les mélanges sont mis à agiter durant un temps suffisant pour assurer la saturation de la solution (24 à 48 h). Les enceintes thermostatiques employées sont des thermostats à alcool (basses températures), à eau, ou des jaquettes à ébullition de liquide. Les tubes laboratoires sont munis d'un agitateur rotatif à joint de mercure. A 80°C et aux températures supérieures, les liqueurs alcalines ont nécessité l'emploi de tubes laboratoires en argent; cependant l'argent a l'inconvénient de noircir rapidement la solution étudiée par usure du tube ou de l'agitateur et mise en suspension d'une petite quantité de métal. Des tubes et agitateurs en polytétrafluoréthylène ont été essayés avec succès lors de l'étude des borates de rubidium (isotherme 80°C), ces borates étant plus délicats à manipuler que ceux de potassium (emploi de très petites quantités de produit et récupération en fin d'opération).

Pour les isothermes 131 et 143°C, l'étanchéité du joint de mercure était insuffisante, j'ai alors employé une jaquette thermostatique à agitation magnétique. Le tube laboratoire, en argent, est dans ce cas placé à l'intérieur d'un tube de verre qui peut être fermé hermétiquement.

L'étanchéité des dispositifs utilisés a permis d'appliquer la méthode des « restes » [54] et celle des « ensembles » [55] afin de déterminer l'identité de la phase solide en équilibre avec la solution. L'une ou l'autre de ces méthodes a été employée selon le cas.

L'utilisation de tubes opaques en argent ou en polytétrafluoréthylène a nécessité un dispositif spécial pour prélever la solution saturée sans entraîner la phase solide :

La pipette utilisée pour le prélèvement d'un échantillon de solution à doser est munie d'un filtre amovible en verre fritté. Elle est tout d'abord portée à la température de l'isotherme étudiée après quoi son extrémité est plongée dans la solution; lorsqu'elle est pleine, le filtre est rapidement enlevé, et la pipette est bouchée à ses deux extrémités par de petits bouchons de caoutchouc. Après refroidissement, la pipette qui avait préalablement été tarée vide, est pesée et la solution peut être analysée.

La méthode des restes nécessite surtout à haute température (131 et 143°C) et pour des solutions très alcalines, un retrait à peu près total de la phase liquide, et ce, très rapidement pour éviter une évapo-

ration, un refroidissement superficiel de la solution avec cristallisation, ou encore une carbonatation. J'ai alors utilisé une pipette de prélèvement qui est comme la précédente munie d'un filtre en verre fritté. Le liquide aspiré par la trompe à eau vient se déverser dans un réservoir assez important pour le recevoir en totalité. De même que précédemment cette pipette doit être d'abord portée à une température convenable et reliée à une trompe à eau. Le filtre est plongé dans le tube laboratoire; son diamètre n'est que très légèrement inférieur à celui de ce tube, ce qui permet un prélèvement très rapide de la phase liquide. Le tube laboratoire est immédiatement refermé, et, après refroidissement, il peut être pesé et le reste analysé.

7. Mesure des solubilités sous pression.

a. Appareil. — J'ai utilisé un appareil mis au point par Bouaziz ([53], p. 356). Construit en alliage spécial des Acières d'Imphy résistant bien aux liqueurs alcalines à haute température, il comporte une bombe étanche servant d'autoclave, et un dispositif laboratoire maintenu à l'intérieur par un ressort et se composant de trois pièces mobiles : la première, qui sert de tube laboratoire, a un fond conique qui facilite l'agitation; la seconde pièce, qui vient coiffer la première, porte à sa partie supérieure un filtre maintenu par une bague de serrage; ce filtre pénètre à l'intérieur de la troisième pièce, qui est le récipient de recueil de la phase liquide. Le filtre utilisé est une pastille en céramique spéciale Desmarquet résistant aux liqueurs alcalines jusqu'à 1000°C (son épaisseur est de 1,5 mm, son diamètre de 15 mm, le diamètre des pores a varié entre 15 et 50 μ).

L'agitation est obtenue par des variations alternées de la vitesse de rotation de la bombe. Cette rotation s'effectue autour de son axe vertical. Sous l'influence de la force centrifuge le fond conique du tube laboratoire est vidé : liquide et cristaux sont plaqués sur les parois du cylindre; puis la vitesse diminuant, le tout retombe. La vitesse oscille entre 900 t/mn et l'arrêt complet; la période de ces variations est de 3 s.

Quand l'équilibre est atteint, il suffit de renverser la bombe pour réaliser la filtration qui s'opère par gravité; puis l'appareil est mis à refroidir, le vase de recueil, préalablement taré, est pesé et le produit qu'il contient analysé.

Deux bombes identiques placées dans un thermostat à air permettent d'effectuer deux mesures simultanées à la même température.

b. Thermostat. Le thermostat à air employé est inspiré du modèle mis au point par Bouaziz ([53], p. 359). Il permet l'utilisation simultanée de deux bombes, l'agitation étant assurée par un même moteur (0,5 ch, 3 000 t/mn) grâce à un réducteur de vitesse (rapport 1/3) et à deux renvois d'angle.

Le brassage de l'air, et sa circulation entre les éléments chauffants (6 000 W) qui sont situés à la partie inférieure du thermostat, sont assurés par un puissant ventilateur placé au centre de l'appareil.

Une excellente régulation de la température est obtenue grâce à un régulateur T modulé, à transistors, Chauvin-Arnoux, relié à un thermocouple fer-constantan plongeant dans le thermostat. Cet appareil permet de corriger la puissance de chauffe proportionnellement à l'écart entre la température vraie et la température de consigne. Cette méthode est, de beaucoup, préférable à celle utilisée primitivement et qui consistait à employer un thermomètre à contact.

La température de l'enceinte est contrôlée grâce à un thermomètre étalonné qui y est placé en permanence. Les écarts sont de l'ordre de 0,1 degré.

C. — AUTRES TECHNIQUES.

8. Étude thermogravimétrique.

L'étude thermogravimétrique des différents borates rencontrés a été effectuée systématiquement. La déshydratation à température croissante, avec enregistrement de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température, peut donner quelques indications; toutefois il faut noter que l'équilibre n'est jamais établi et que bien des espèces chimiques, pourtant stables, risquent de rester dans l'ombre; de plus il faut se méfier des changements physiques qui peuvent intervenir (apparition d'une phase liquide en particulier), créant sur la courbe des paliers ou des brisures qui sont dépourvus de signification quant à la composition d'une phase. Cependant, utilisée conjointement avec d'autres techniques, cette méthode peut parfois orienter les recherches à effectuer.

L'appareil employé au cours de ce travail est une thermobalance Adamel système Chevenard, munie d'un four à vitesse d'échauffement constante. La vitesse utilisée a été de 12, 25 ou 50°C/h. La déshydratation a été suivant le cas effectuée à l'air libre, en atmosphère d'azote préalablement séché et débarrassé de toute trace de CO₂ (étude des monoborates), ou en atmosphère saturée de vapeur d'eau à 90°C; dans ce cas, des résistances chauffantes placées sur tout le trajet de la vapeur évitent les condensations.

9. Examen radiocristallographique.

La diffraction des rayons X par les poudres cristallines a été utilisée systématiquement pour caractériser les espèces chimiques rencontrées. J'ai employé pour cet examen un appareil Beaudoin utilisant une chambre

de diffraction Seeman Bohlin par transmission, à focalisation, avec monochromateur à cristal de quartz courbé, et anticathode de cuivre (radiation Cu K_α).

Les poudres cristallines ont été placées entre deux couches de papier collant afin de les protéger d'une hydratation possible.

Les photographies des diagrammes des borates isolés sont présentées dans ce Mémoire. Les tableaux des distances réticulaires ne sont pas donnés; ils feront l'objet d'une publication particulière. Le fichier publié par l'American Society for Testing Materials [56] ne fournit que les diagrammes du métaborate de potassium anhydre, du diborate de potassium pentahydraté et du pentaborate de potassium octohydraté.

D. — PRÉPARATION DES PRODUITS UTILISÉS.

10. Préparation des borates hydratés cristallins.

Les borates hydratés ont été obtenus par cristallisation à partir de solutions aqueuses d'hydroxyde, ou de carbonate, traitées à l'ébullition par l'acide borique, puis évaporées à chaud. Les produits de départ qui ont permis de préparer ces solutions sont l'acide borique R. P. cristallisé pour analyses, la potasse caustique R. P. en pastilles pour analyses et le carbonate de rubidium « pur », Prolabo.

Cette méthode est d'un emploi commode pour l'obtention des pentaborates. La solubilité de ces sels qui est très faible à froid augmente rapidement avec la température, ce qui facilite leur cristallisation au refroidissement.

Les pentaborates dibasiques sont préparés par évaporation lente, à une température voisine de 80°C , d'une solution où les proportions théoriques ont été respectées. Ils sont filtrés et rincés à chaud pour éviter la cristallisation de diborate. Ces sels se conservent ensuite très bien à la température ordinaire, même à l'état humide.

Les diborates tétrahydratés sont mis à cristalliser à une température relativement basse (en dessous de 60°C); ceci afin d'éviter la précipitation de pentaborate dibasique. On a intérêt à utiliser une solution de composition plus riche en oxyde alcalin que celle du diborate. La connaissance des systèmes ternaires $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ permet de calculer dans chaque cas la composition convenable à adopter, ainsi que la température à laquelle doit s'effectuer la cristallisation, selon l'hydrate désiré: $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4$ ou $2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 5$ ou $3\text{H}_2\text{O}$. Les récipients utilisés sont en acier inoxydable, ainsi que les agitateurs, ceci afin d'éviter toute attaque par les solutions alcalines.

La préparation des monoborates est plus délicate; ces sels sont très solubles et le rinçage des cristaux après filtration doit se faire rapidement, mais surtout ils sont fortement alcalins et ils se carbonatent très vite

au contact de l'air. Principalement pour cette dernière raison, ils ont nécessité l'emploi d'un récipient spécial pour leur préparation. Il comporte un vase à fond plat en acier inoxydable, argenté à l'intérieur (l'utilisation d'une capsule d'argent exactement adaptée à ce récipient est également prévue), sa capacité est de 500 cm³. Les dimensions et la forme permettent d'y adapter un couvercle de dessiccateur en verre pyrex, ce qui présente l'avantage de rendre la solution visible; un joint en tétrafluoréthylène assure l'étanchéité. L'agitation est magnétique. Toute l'opération est effectuée sous courant d'azote. Les manipulations : remplissage de la capsule, retrait du produit, ont lieu dans une boîte à gants en atmosphère sèche et exempte de CO₂.

11. Préparation de la rubidine.

La rubidine vendue dans le commerce est très impure et comporte un pourcentage important de carbonate. Le produit de départ utilisé pour ce travail a été le carbonate de rubidium « pur » de Prolabo. La préparation des différents borates hydratés a été effectuée par cristallisation à partir de solutions aqueuses, mais le gaz carbonique n'est déplacé par l'acide borique à l'ébullition que jusqu'à la composition du diborate; pour les borates plus basiques (monoborate), il est nécessaire d'utiliser de la rubidine exempte de carbonate. La possession de cet hydroxyde est également indispensable pour l'étude du ternaire H₂O-Rb₂O-B₂O₃.

La rubidine utilisée a été préparée à partir du carbonate de rubidium dans un électrolyseur à cathode de mercure. L'appareil employé est directement inspiré de celui décrit par Rollet, Cohen-Adad et Choucroun [57]; il a été perfectionné par Cohen-Adad. L'amélioration porte principalement sur la mise au point d'une pompe qui assure la circulation continue du mercure entre l'électrolyseur et la pile B où l'amalgame est détruit par l'eau. Une tige de verre actionnée par une came sert de piston; elle refoule le mercure amalgamé qui se déverse dans le ballon B. Une série de petites tubulures intérieures arrête tout glissement éventuel, le long des parois de verre, de gouttelettes de solution.

L'électrolyseur contient 200 cm³ de solution concentrée de carbonate. L'anode est constituée par une toile de platine. L'intensité du courant d'électrolyse est réglée aux environs de 3 A.

Le ballon B renferme 500 cm³ d'eau tridistillée. L'électrode est une toile de platine platiné à grande surface; elle est reliée électriquement au mercure; un ampèremètre permet le contrôle de l'intensité de décharge.

Une soupape à mercure permet le départ de l'hydrogène formé dans la pile B et évite le danger d'une trop grande surpression. Celle qui demeure empêche toute infiltration de l'air extérieur dans cette partie de l'appareil.

Les bouchons de caoutchouc ont été désulfurisés avant usage par la potasse bouillante.

Le prélèvement, en fin d'opération, de la solution d'hydroxyde, se fait en injectant dans B, par un robinet, de l'azote exempt de gaz carbonique, ayant traversé pour plus de sûreté un absorbeur à potasse. La surpression produite dans le ballon B permet d'ôter le bouchon sans danger de carbonatation. Ce bouchon est très rapidement remplacé par un autre portant un tube qui débouche dans un flacon Erlenmeyer préalablement rempli d'azote. La surpression en B provoque l'amorçage du siphon et le passage de la solution dans le flacon. Celui-ci est aussitôt refermé et placé dans une boîte à gants, où toutes les manipulations ultérieures peuvent être faites à l'abri du gaz carbonique de l'air.

La solution obtenue a une concentration pondérale d'environ 30 %; elle est pratiquement exempte de carbonate.

Il importait ensuite de concentrer cette solution afin de faire cristalliser l'hydroxyde; la méthode consistant à évaporer sous vide dans une capsule, à l'intérieur d'un dessiccateur, risquait d'être longue, c'est pourquoi j'ai préféré opérer par chauffage; deux précautions étaient nécessaires : utiliser un récipient qui ne soit pas attaqué par la solution alcaline même à l'ébullition, et opérer à l'abri de l'air. L'appareil employé à cet effet est le même que celui utilisé pour la préparation des monoborates hydratés (§ 10).

L'absence de carbonate dans les produits obtenus a été vérifiée par une méthode de dosage gazométrique utilisant une trompe à chute de mercure du type Sprengel [57] permettant de recueillir sur le mercure le gaz carbonique libéré dans le vide par l'action d'un acide. Cette technique est d'une grande sensibilité.

E. — MÉTHODE DE DOSAGE.

12. Analyse des solutions.

Les solutions de borate ont été titrées en deux temps. L'alcali total est dosé par l'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine, l'acide borique est ensuite titré par la soude en présence de glycérol et de phénolphthaleine. J'ai utilisé pour cela du glycérol bidistillé R. P. Prolabo qui a été neutralisé avant usage. Sa concentration est importante et doit rester constante d'un essai à l'autre. Les liqueurs titrées de soude et d'acide ont été étalonnées dans les mêmes conditions opératoires à l'aide de borax R. P. Prolabo. Les borates cristallins ont été analysés par le même procédé. La teneur en eau est déduite de ces dosages; l'utilisation d'une méthode d'évaporation à sec, avec pesée avant et après chauffage, n'est pas valable car une petite quantité d'acide borique est entraînée par la vapeur d'eau au cours du chauffage.

DEUXIÈME PARTIE.

LES BORATES DE POTASSIUM.

III. — LE SYSTÈME BINAIRE
OXYDE DE POTASSIUM-ANHYDRIDE BORIQUE.

Les équilibres liquide-solide du système binaire $K_2O-B_2O_3$ étudiés par Rollet et décrits au chapitre I ne font pas apparaître de borate plus riche en anhydride borique que le pentaborate. Cependant Krogh-Moe [58] ayant mis en évidence un ennéaborate de césium $9B_2O_3.Cs_2O$, il était intéressant de vérifier s'il était possible d'obtenir un sel correspondant de potassium.

13. Résultats expérimentaux.

J'ai repris l'étude du diagramme d'équilibre du système binaire $K_2O-B_2O_3$ entre les compositions pondérales 81 et 96 % en B_2O_3 . La difficulté réside dans la forte tendance qu'ont les mélanges riches en B_2O_3 à donner des verres ou des équilibres métastables. Afin de provoquer la cristallisation, je me suis servi de germes d'ennéaborate de césium. Ce sel peut être obtenu assez facilement par fusion d'un mélange dans les proportions théoriques de carbonate de césium et d'anhydride borique. Après fusion, un recuit vers $450^\circ C$ conduit à la cristallisation. L'existence de ce polyborate a été récemment confirmée par M^{lle} Kocher.

Les produits de départ sont l'anhydride borique fondu pour analyse Merck et le pentaborate de potassium octohydraté, qui ont été déshydratés par chauffage à $800^\circ C$. Le mélange, de composition connue, est fondu dans un creuset de platine et brassé longuement avec un agitateur de platine afin de l'homogénéiser, puis il est refroidi très rapidement, ce qui permet d'obtenir un verre. Un refroidissement lent favorise en effet la formation des germes du pentaborate, dont la cristallisation exclusive rend longue et difficile l'apparition postérieure d'un autre borate. Après avoirensemencé la surface du verre avec quelques germes de l'ennéaborate de césium, on le soumet à un recuit au voisinage de la température de $440^\circ C$. La cristallisation n'est complète qu'au bout d'une à six semaines, les temps les plus longs étant nécessités par les composés les plus riches en B_2O_3 . Le produit préalablement refroidi est alors étudié par analyse thermique à l'échauffement (voir § 3).

Un beau palier d'invariance à 560°C marque une réaction de transition; il est suivi d'une brisure de la courbe d'analyse thermique caractérisant la fin de la fusion du pentaborate. La figure 1 montre le diagramme d'équilibre ainsi obtenu. Les compositions sont données en pourcentage pondéral d'anhydride borique. Le tableau I rassemble les résultats expérimentaux.

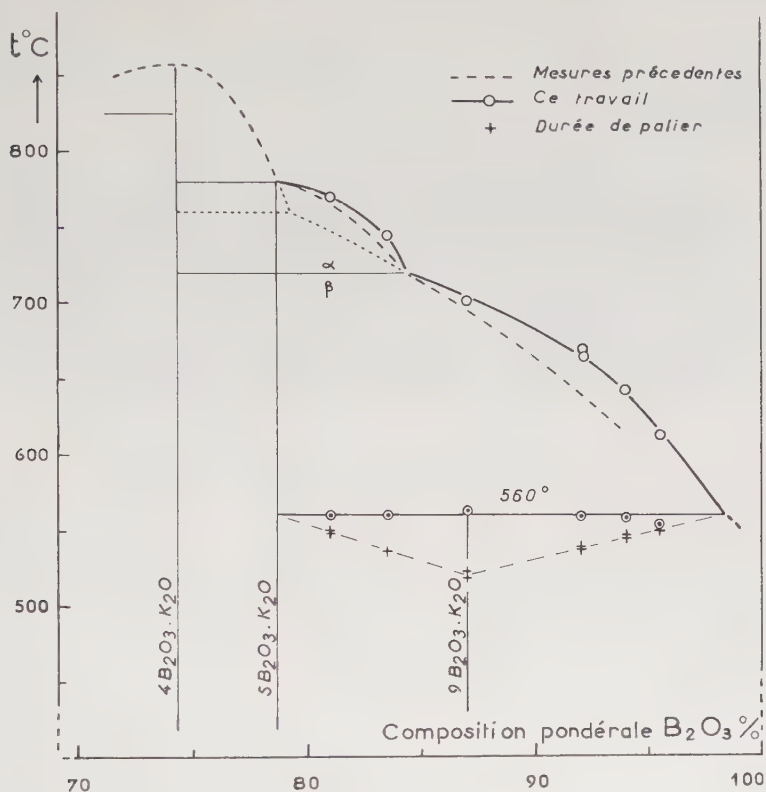


Fig. 1. — Système binaire $K_2O-B_2O_3$.

TABEAU I.

Système binaire $K_2O-B_2O_3$.

Composition pondérale B_2O_3 (%).	Température (°C)		Composition pondérale B_2O_3 (%).	Température (°C)	
	de fin de fusion.	du palier de transition.		de fin de fusion.	du palier de transition.
81,04.....	{ 770 771	560	92,14.....	670	559
83,54.....	744	560	92,20.....	665	559
86,93.....	{ 701 699	{ 563 564	93,99.....	{ 643 643	{ 557 556
			95,50.....	612	552

Un nouveau borate de potassium est mis en évidence : l'ennéaborate $9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ stable en dessous de 560°C . A cette température, l'ennéaborate se décompose pour donner naissance à du pentaborate β et à un liquide de transition de composition pondérale $T = 98,4 \%$ en B_2O_3 . Le palier d'invariance à 560°C marque la réaction de transition



C'est l'étude calorimétrique du palier d'invariance qui a permis d'établir la composition du nouveau borate obtenu (fig. 1). Le diagramme de poudre donné par ce sel est représenté sur la figure 2.

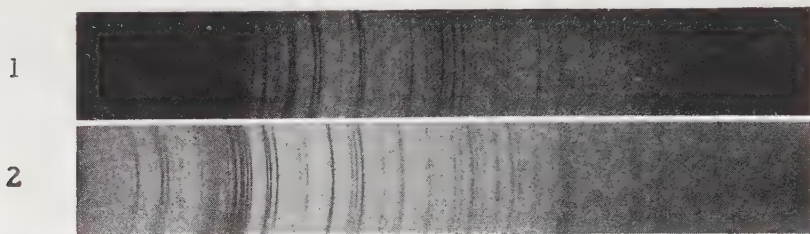


Fig. 2. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

1. Ennéaborate de potassium anhydre.
2. " de césium anhydre.

La comparaison de ce diagramme de rayons X avec celui fourni par l'ennéaborate de césium ne permet pas de mettre en évidence une analogie entre ces deux édifices cristallins; cependant les germes du sel de césium semblent bien favoriser l'apparition du sel correspondant de potassium.

On notera l'équilibre facile et rapide (révélé par l'analyse thermique à l'échauffement) qui s'établit entre l'ennéaborate et le pentaborate. L'édifice macroionique tridimensionnel du premier doit facilement et aux moindres frais se réorganiser selon le deuxième édifice. Cela incite à penser que le motif B_3O_{10} de ce dernier existe en germe dans l'ennéaborate.

IV. — LE SYSTÈME TERNAIRE EAU-OXYDE DE POTASSIUM-ANHYDRIDE BORIQUE.

L'étude de ce système ternaire a déjà fait l'objet en 1962 d'une Note (prise de date) aux *Comptes rendus* [59]. Elle s'est limitée aux températures accessibles sous la pression atmosphérique. Quatre isothermes complètes ont été tracées de 0 à 100°C et deux isothermes partielles à 131 et 173°C (région alcaline). En outre, afin de préciser la limite de

stabilité du pentaborate dibasique, deux portions d'isothermes à 35 et 47°C ont également été établies.

La méthode des ensembles et celle des restes ont été employées, afin de préciser l'identité des phases solides (§ 6). On obtient trois points alignés (solution, ensemble, reste), le faisceau de droites ainsi tracées converge à la composition de la phase solide en équilibre avec la solution saturée.

Une physionomie d'ensemble est donnée par la figure 9 qui représente la projection, sur le plan des compositions, du diagramme polythermique du système $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Les projections des courbes spatiales, intersections des différentes nappes, ont été tracées. Dans quelques cas ce tracé n'est qu'approximatif.

14. L'isotherme 0°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

La figure 3 représente cette isotherme et le tableau II groupe les résultats obtenus; les compositions sont indiquées en pourcentage pondéral d'anhydride borique et d'oxyde alcalin pour 100 g de solution.

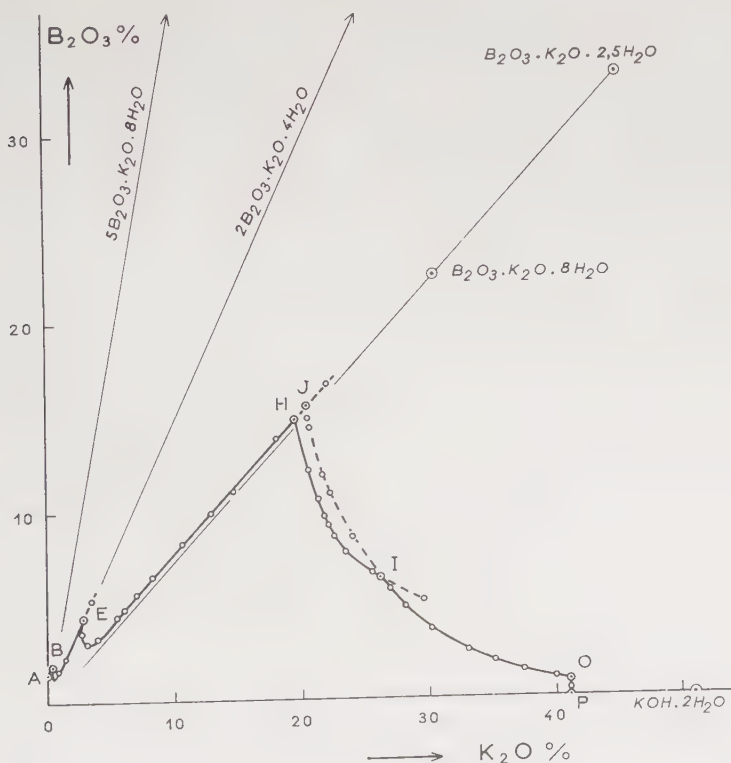


Fig. 3. — Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Isotherme 0°C.

L'allure générale est celle de l'isotherme 30°C de Dukelski avec les branches relatives au pentaborate octohydraté, au diborate tétrahydraté et au monoborate à 2,5 molécules d'eau. Le degré d'hydratation de ce dernier sel varie suivant les auteurs (§ 1); la méthode des restes et celle des ensembles n'ont pas permis de trancher avec certitude entre les diverses compositions proposées 2,5, 2,66 ou 3 molécules d'eau; mais l'étude du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}$ par analyse thermique (voir plus loin au paragraphe 21) a conduit à préciser la formule qui est écrite ici : $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU II.

Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Isotherme 0°C.

K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.	K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.
41,20	0	$\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P)	21,75	9,75	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
41,18	0,50	"	21,30	10,65	"
41,20	0,90	$\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1.1.2,5$ (O)	20,55	12,20	"
40,05	1,10	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	19,60	14,60	"
37,50	1,45	"	19,50	14,95	$1.1.8 + 2.1.4$ (H)
35,20	1,95	"	18,10	13,85	$2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
33,10	2,55	"	14,70	11,10	"
31,60	3,10	"	12,95	9,95	"
30,20	3,70	"	12,00	9,30	"
28,15	4,95	"	10,70	8,35	"
26,90	5,85	"	8,30	6,60	"
26,40	6,15	"	7,05	5,70	"
24,00	8,65	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (*)	6,10	4,90	"
22,20	10,95	"	5,50	4,50	"
21,65	11,95	"	4,00	3,40	"
20,65	14,50	"	3,20	3,10	"
20,50	15,00	"	2,80	3,25	"
20,40	15,60	$(1.1.2,5 + 2.1.4)$ (*) (J)	2,75	3,70	"
22,05	16,80	$2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*)	2,90	4,50	$2.1.4 + 5.1.8$ (E)
20,20	15,45	"	3,55	5,40	$5\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (*)
29,60	5,25	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (*)	2,70	4,10	$5\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
26,20	6,45	$1.1.2,5 + 1.1.8$ (I)	1,50	2,35	"
25,60	6,70	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,90	1,75	"
23,50	7,85	"	0,35	1,25	"
22,55	8,65	"	0,20	1,85	$5.1.8 + \text{BO}_3\text{H}_3$ (B)
22,10	9,30	"	0	1,50	BO_3H_3 (A)

(*) Équilibre métastable.

En plus de ces borates hydratés, déjà mis en évidence par Dukelski, il vient s'ajouter un autre hydrate du monoborate : $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Rosenheim et Leyser [39] avaient préparé en 1921 un hydrate cristallisant vers 0°C et donnant à l'analyse une teneur en eau de 8 molécules; mais l'existence de ce composé, non retrouvé depuis, ou tout au moins

son degré d'hydratation, déterminé par simple dosage volumétrique de cristaux plus ou moins secs, pouvait sembler incertain. L'étude du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}$ (§ 21) a permis d'établir l'existence de ce borate et d'en préciser le domaine de stabilité (en dessous de $2/4^\circ\text{C}$). Ce borate ne cristallise pas spontanément, c'est pourquoi il n'a pas fait son apparition sur les isothermes de Carpéni [30] (§ 1).

La branche HI a été obtenue en ensemençant les mélanges avec des germes de ce sel conservés en milieu réfrigéré (§ 21) faute de quoi c'est l'hydrate à 2,5 molécules d'eau qui se manifeste à l'état métastable sur la branche IJ.

15. L'isotherme 56°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

La figure 4 et le tableau III donnent les résultats obtenus. Le monoborate octohydraté n'apparaît plus. L'importance de la branche relative

TABLEAU III.

Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Isotherme 56°C .

K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.	K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.
49,50	0	$\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (N)	12,45	21,50	$2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*)
49,45	1,35	$\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + 1,1,2,5$ (M)	12,70	22,25	"
47,50	1,35	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	13,70	25,50	"
40,00	2,10	"	13,80	25,75	$(2,1,4 + 5,1,8)$ (*) (E)
38,90	2,35	"	13,10	24,50	$5\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (*)
33,30	5,00	"	12,50	23,50	"
32,10	6,10	"	11,15	21,30	"
29,60	9,50	"	9,45	18,45	"
28,75	11,05	"	11,10	16,50	$2,1,4 + 5,2,5$ (D)
27,40	16,00	"	11,00	16,50	$5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
27,00	20,00	"	10,40	16,30	"
27,25	22,10	"	9,70	16,50	"
27,90	25,05	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (*)	9,20	17,00	"
27,40	23,10	$1,1,2,5 + 2,1,4$ (J)	9,15	18,00	$5,2,5 + 5,1,8$ (G)
25,10	21,15	$2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,70	17,20	$5\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
22,30	19,10	"	7,85	15,85	"
20,00	17,60	"	7,30	14,90	"
19,30	17,10	"	5,50	11,95	"
17,85	16,40	"	3,80	9,15	"
13,10	14,05	"	3,10	8,00	"
12,20	13,80	"	1,75	6,45	"
11,50	13,75	"	0,85	7,30	"
11,05	13,90	"	0,75	8,70	$5,1,8 + \text{BO}_3\text{H}_3$ (B)
10,80	14,65	"	0,40	7,50	BO_3H_3
10,90	15,40	"	0	6,65	BO_3H_3 (A)
11,50	18,05	$2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$			

(*) Équilibre métastable

au sel d'Auger (pentaborate dibasique $5B_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 5H_2O$) dans les isothermes 80 et 100°C m'a conduit à rechercher si ce sel pouvait encore cristalliser à 56°C. En opérant en présence de germes, les équilibres métastables des branches CE et ED du pentaborate et du diborate sont détruits, et le pentaborate dibasique pentahydraté précipite. On obtient ainsi la branche CD. Ce sel n'est apparu dans les isothermes de Carpéni qu'au-dessus de 80°C, qui est la température au-delà de laquelle il se forme spontanément. Par suite de la cristallisation du sel d'Auger, la solubilité du diborate tétrahydraté se situe à 56°C en limite de congruence.

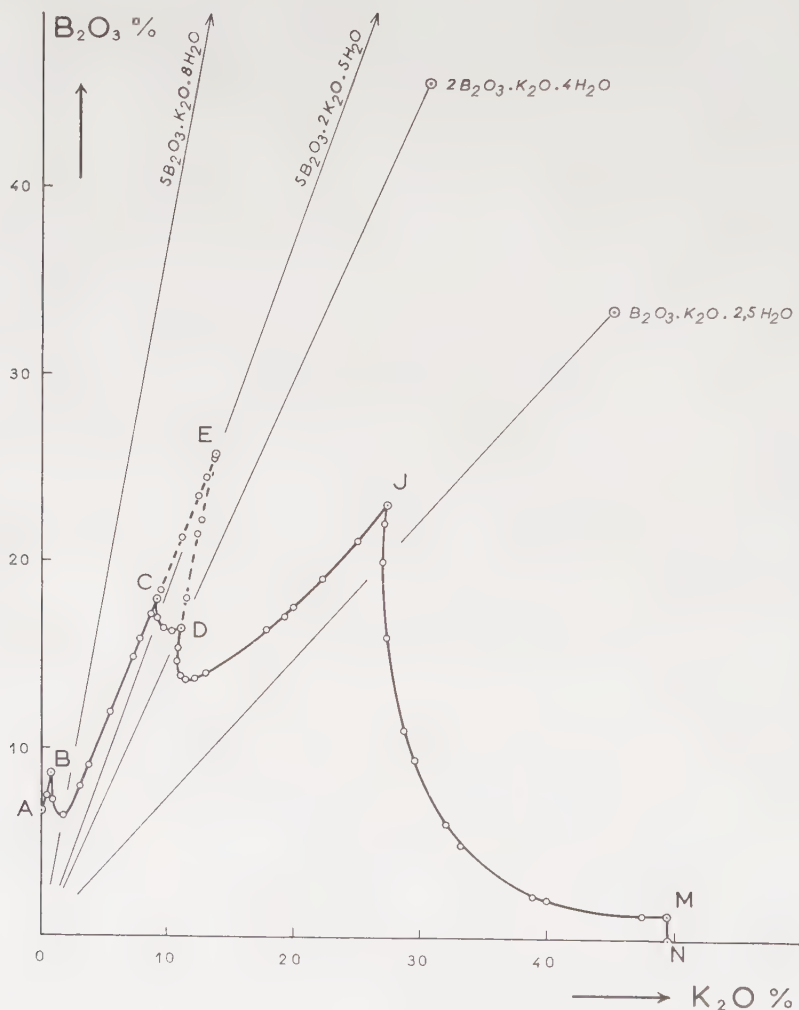


Fig. 4. — Système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$. Isotherme 56°C.

16. L'isotherme 80°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

La figure 5 représente cette isotherme. Le tableau IV groupe les résultats obtenus.

TABLEAU IV.

Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, Isotherme 80°C.

K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.	K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.
51,20	0	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (N)	15,30	21,40	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
51,20	1,50	»	15,20	22,80	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*)
51,35	2,50	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 1.1.2,5$ (M)	15,20	23,50	»
49,00	2,40	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	15,40	24,30	»
44,40	2,55	»	17,20	31,90	»
37,40	5,10	»	17,40	32,50	»
34,90	6,60	»	18,40	35,00	»
29,80	11,90	»	17,70	35,00	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (*)
29,70	12,30	»	16,15	32,45	»
28,00	17,10	»	15,10	30,70	»
28,25	20,00	»	14,25	29,45	»
28,50	21,10	»	13,50	28,00	»
28,90	22,20	»	12,50	26,70	»
29,55	23,90	»	12,30	26,20	»
29,60	24,10	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (*)	16,50	24,20	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*)
29,80	24,70	»	15,25	21,70	$2.1.4 + 5.2.5$ (D)
30,40	25,70	$(1.1.2,5 + 2.1.4)$ (*) (J)	13,90	20,00	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
29,30	24,90	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*)	12,80	19,10	»
29,00	24,70	»	11,65	19,10	»
28,50	24,55	»	11,00	19,80	»
29,50	24,00	$1.1.2,5 + 2.1.2$ (G)	10,90	20,10	»
29,20	23,90	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,70	21,50	»
28,50	23,95	»	10,70	22,40	»
27,80	24,00	$2.1.2 + 2.1.4$ (F)	10,90	23,80	$5.2.5 + 5.1.8$ (C)
27,00	23,65	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,90	22,10	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
26,80	23,40	»	8,60	20,00	»
25,35	22,50	»	5,90	15,70	»
22,50	20,90	»	3,20	11,90	»
21,25	20,40	»	2,00	10,60	»
19,30	19,25	»	1,70	10,50	»
18,45	19,00	»	1,35	11,00	»
18,10	19,10	»	1,30	12,00	»
17,00	19,10	»	1,35	14,05	$5.1.8 + \text{BO}_3\text{H}_3$ (B)
16,15	19,55	»	0,70	11,80	BO_3H_3
15,45	20,70	»	0	10,80	BO_3H_3 (A)

(*) Équilibre métastable.

En plus des phases solides déjà présentes à 56°C, on observe une branche (FG) relative à un dihydrate du diborate : $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cet hydrate n'est pas apparu dans les isothermes de Carpéni qui, cependant, l'a obtenu d'un autre côté en partant d'une solution à 114°C [42] (§ 1).

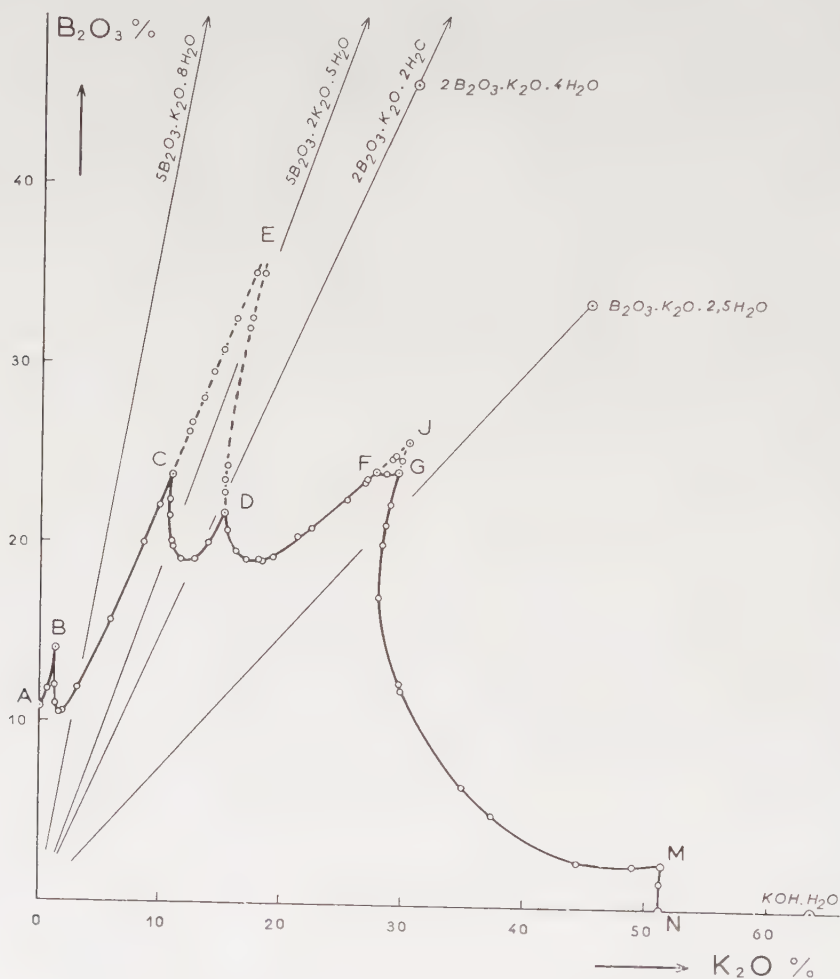


Fig. 5. — Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Isotherme 80°C.

La solubilité du diborate n'est plus congruente, mais à cette température le sel d'Auger ne cristallise pas toujours, ou du moins met très longtemps à apparaître spontanément; on obtient alors le diborate tétrahydraté et le pentaborate octohydraté en équilibre métastable (branches CE et ED).

17. L'isotherme 100°C du système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$.

La figure 6 et le tableau V donnent les résultats obtenus. La physiologie générale de cette isotherme rappelle celle de la précédente. Les phases cristallines en équilibre avec les solutions sont les mêmes

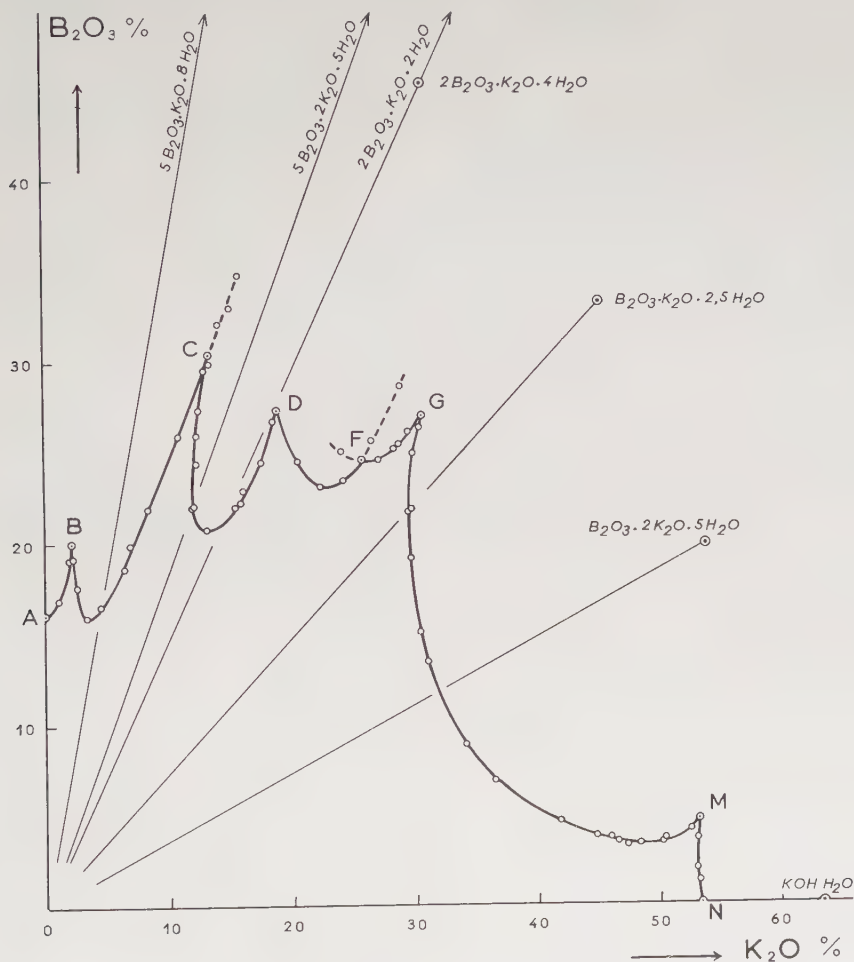


Fig. 6. — Système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$, Isotherme 100°C.

que celles qui existent à 80°C. La longueur de la branche FG du diborate dihydraté a augmenté, aux dépens de celle de la branche du tétrahydrate. Il n'a plus été possible d'obtenir la solution métastable saturée à la fois en $2B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4H_2O$ et $5B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 8H_2O$. Si l'on part d'un ensemble situé dans cette région, la solubilité est très grande, et au bout de quelques heures d'agitation, la cristallisation abondante et soudaine du sel d'Auger provoque une prise en masse.

TABLEAU V.

Système ternaire H₂O-K₂O-B₂O₃. Isotherme 100°C.

K ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.	K ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.
53,40	0	KOH.H ₂ O (N)	22,30	23,20	2 B ₂ O ₃ .K ₂ O.4 H ₂ O
53,20	1,30	»	20,50	24,60	»
53,00	2,00	»	18,80	27,40	2.1.4 + 5.2.5 (D)
53,10	3,60	»	18,50	26,75	5 B ₂ O ₃ .2 K ₂ O.5 H ₂ O
53,20	4,70	KOH.H ₂ O + 1.1.2,5 (M)	17,50	24,50	»
52,50	4,10	B ₂ O ₃ .K ₂ O.2,5 H ₂ O	16,00	22,90	»
50,40	3,60	»	15,90	22,20	»
50,15	3,40	»	15,40	22,10	»
48,30	3,35	»	14,85	21,35	»
47,30	3,25	»	13,10	20,80	»
46,50	3,50	»	11,85	21,95	»
45,90	3,70	»	12,10	22,10	»
44,70	3,80	»	12,30	24,50	»
41,80	4,60	»	12,35	26,10	»
36,50	6,90	»	12,40	27,40	»
34,10	8,90	»	13,30	30,00	»
31,00	13,50	»	13,30	30,50	5.2.5 + 5.1.8 (C)
30,40	15,10	»	15,75	34,90	5 B ₂ O ₃ .K ₂ O.8 H ₂ O (*)
29,70	19,20	»	15,05	33,55	»
29,70	21,90	»	14,10	32,20	»
29,45	21,75	»	12,90	29,60	5 B ₂ O ₃ .K ₂ O.8 H ₂ O
29,85	25,00	»	10,80	25,95	»
30,40	26,50	»	8,30	21,90	»
30,60	27,10	1.1.2,5 + 2.1.2 (G)	6,90	19,90	»
29,45	26,25	2 B ₂ O ₃ .K ₂ O.2 H ₂ O	6,40	18,60	»
28,70	25,55	»	4,45	16,55	»
28,30	25,30	»	3,35	15,95	»
26,90	24,60	»	2,60	17,60	»
23,80	25,05	2 B ₂ O ₃ .K ₂ O.2 H ₂ O (*)	2,30	19,20	»
28,85	28,75	2 B ₂ O ₃ .K ₂ O.4 H ₂ O (*)	2,15	20,05	5.1.8 + BO ₃ H ₃ (B)
26,50	25,70	»	2,00	19,15	BO ₃ H ₃
25,70	24,60	2.1.2 + 2.1.4 (F)	1,05	16,90	»
24,15	23,50	2 B ₂ O ₃ .K ₂ O.4 H ₂ O	0	16,10	BO ₃ H ₃ (A)

(*) Équilibre métastable.

18. Les isothermes 131 et 143°C du système ternaire H₂O-K₂O-B₂O₃.

En solution aqueuse l'acide orthoborique se comporte comme un monoacide très faible; la spectrographie Raman semble indiquer une ionisation du type



L'hydrolyse interdit l'intervention d'une deuxième acidité, celle-ci étant trop faible. Cependant si le milieu est très fortement alcalin, l'hydrolyse est atténuée et la deuxième acidité peut éventuellement se manifester selon le schéma suivant :



On peut être ainsi conduit à un sel cristallisé. Sborgi [60] a signalé à 60°C un monoborate dibasique de sodium $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. La question se posait de savoir si un sel correspondant de potassium existait. Sur l'isotherme 100°C il n'a pas été possible de l'obtenir malgré une exploration minutieuse, c'est pourquoi la région alcaline des isothermes 131 et 143°C a été examinée. Cette portion très basique et très concentrée du système est encore accessible sous la pression atmosphérique. L'étude a été faite en tube d'argent, lequel a été placé dans une jaquette à agitation magnétique (§ 6).

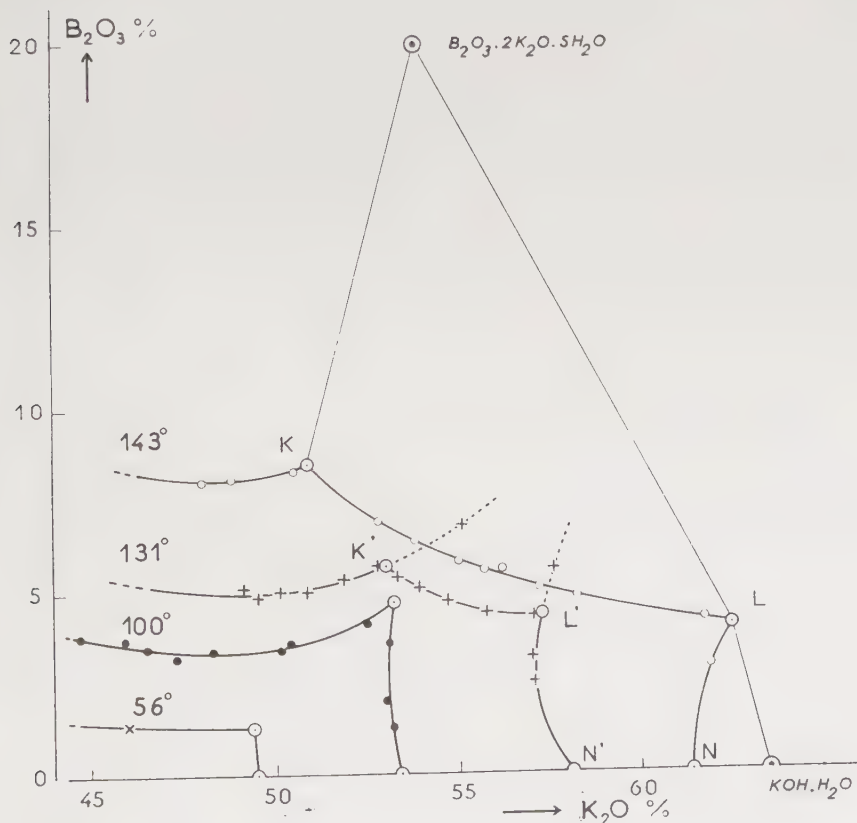


Fig. 7. — Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Détail des isothermes 131 et 143°C.

La figure 7 et les tableaux VI et VII indiquent les résultats obtenus. Les branches KL et K'L' sont relatives au sel basique $B_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 5H_2O$. La formule de ce borate a pu être précisée par les méthodes des restes et des ensembles appliquées conjointement (§ 6). C'est la première fois que ce sel est signalé. Sa solubilité est très éloignée de la congruence; sa limite inférieure de stabilité semble être voisine de $100^\circ C$. On peut remarquer qu'il est beaucoup plus hydraté que le sel correspondant de sodium (5 molécules d'eau pour une) et qu'il n'apparaît qu'à une température plus élevée.

TABLEAU VI.

Système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$. Isotherme $131^\circ C$.

K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.	K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.
58,10	0	KOH. H_2O (N')	53,00	5,70	1.2.5 + 1.1.2,5 (K')
57,10	2,50	»	55,10	6,80	$B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2,5H_2O$ (*)
57,00	3,20	»	52,80	5,70	$B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2,5H_2O$
57,60	5,60	KOH. H_2O (*)	51,85	5,30	»
57,30	4,35	KOH. H_2O + 1.2.5 (L')	50,80	5,00	»
57,05	4,30	$B_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 5H_2O$	50,10	5,00	»
55,75	4,40	»	49,50	4,85	»
54,70	4,70	»	49,10	5,10	»
53,90	5,10	»	47,50	5,10	»
53,30	5,40	»			

(*) Équilibre métastable.

TABLEAU VII.

Système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$. Isotherme $143^\circ C$.

K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.	K_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.
61,40	0	KOH. H_2O (N)	55,00	5,80	$B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 5H_2O$
61,45	1,10	»	53,80	6,30	»
61,90	2,90	»	52,80	6,90	»
62,50	4,00	KOH. H_2O + 1.2.5 (L)	51,50	7,85	»
61,75	4,15	$B_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 5H_2O$	50,85	8,50	1.2.5 + 1.1.2,5 (K)
60,40	4,35	»	50,50	8,30	$B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2,5H_2O$
58,25	4,85	»	48,80	8,10	»
57,20	5,05	»	48,00	8,00	»
56,20	5,50	»	46,70	8,10	»
55,70	5,55	»			

(*) Équilibre métastable.

19. Étude de la limite de stabilité du sel d'Auger, portions d'isothermes 35 et 47°C.

Le sel d'Auger $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ s'est révélé être une phase stable du système $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ à des températures supérieures ou égales à 56°C. Carpéni et ses collaborateurs [31] avaient fixé comme limite $52,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$. Cependant lors de l'étude de l'isotherme 56°C l'importance

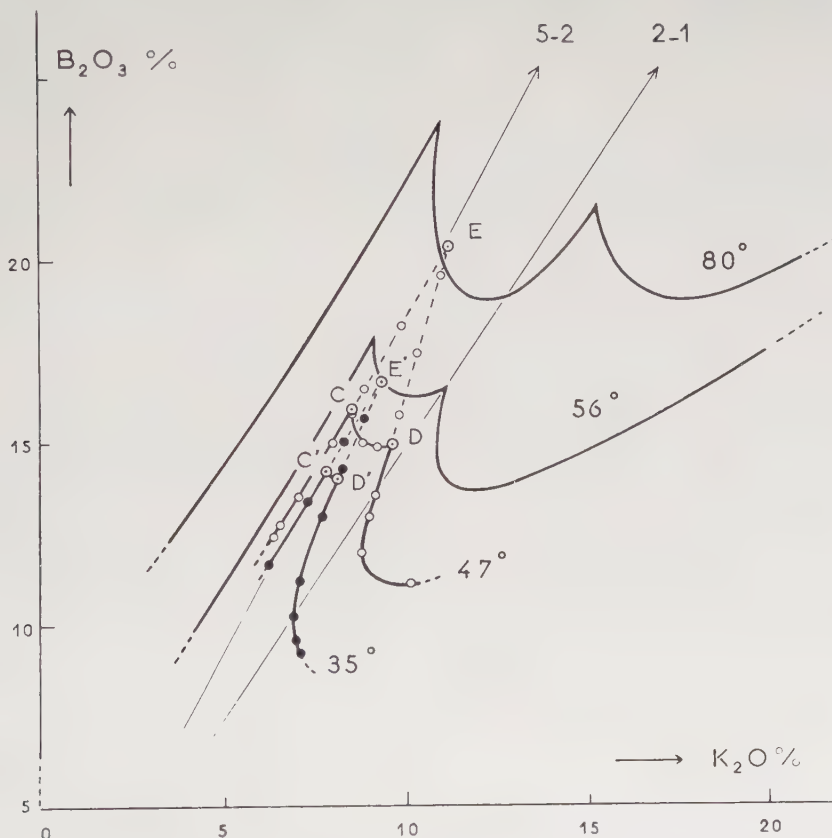


Fig. 8. — Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Détail des isothermes 35 et 47°C.

● Isotherme 35°C.
○ Isotherme 47°C.

de la branche relative au sel d'Auger laissait prévoir que ce composé devait cristalliser à des températures bien inférieures. C'est pourquoi, afin de compléter cette étude, une portion limitée des isothermes 35 et 47°C a été établie. Les tableaux VIII et IX groupent les résultats obtenus. La figure 8 rassemble en un même diagramme une partie des isothermes 35, 47, 56 et 80°C. Le pentaborate dibasique pentahydraté y est partout présent en tant que phase stable du système ternaire.

TABLEAU VIII.

Système ternaire H₂O-K₂O-B₂O₃. Isotherme 35°C.

K ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.	K ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.
7,1	9,20	2 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 4 H ₂ O	9,30	16,70	(2.1.4 + 5.1.8) (*) (E')
6,95	9,55	»	8,30	15,05	5 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 8 H ₂ O (*)
6,90	10,20	»	8,10	14,00	2.1.4 + 5.2.5 (D')
7,05	11,20	»	7,90	14,05	5 B ₂ O ₃ . 2 K ₂ O. 5 H ₂ O
7,70	13,00	»	7,80	14,20	5.2.5 + 5.1.8 (C')
8,00	13,75	»	7,30	13,40	5 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 8 H ₂ O
8,25	14,30	2 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 4 H ₂ O (*)	6,25	11,65	»
8,85	15,70	»			

(*) Équilibre métastable.

TABLEAU IX.

Système ternaire H₂O-K₂O-B₂O₃. Isotherme 47°C.

K ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.	K ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.
10,10	11,15	2 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 4 H ₂ O	9,55	14,95	2.1.4 + 5.2.5 (D)
8,75	12,00	»	9,20	14,90	5 B ₂ O ₃ . 2 K ₂ O. 5 H ₂ O
9,00	13,00	»	8,80	15,00	»
9,15	13,55	»	8,50	15,70	»
9,80	15,80	2 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 4 H ₂ O (*)	8,50	15,85	5.2.5 + 5.1.8 (C)
10,30	17,50	»	8,00	15,00	5 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 8 H ₂ O
10,95	19,65	»	7,10	13,50	»
11,15	20,45	(2.1.4 + 5.1.8) (*) (E)	6,55	12,75	»
9,85	18,25	5 B ₂ O ₃ . K ₂ O. 8 H ₂ O (*)	6,40	12,40	»
8,85	16,50	»			

(*) Équilibre métastable.

La limite de stabilité du sel d'Auger a été déterminée par l'étude des invariants, lieu des solutions saturées à la fois en pentaborate et en diborate. Ces points sont pratiquement alignés; sur cette droite est mesurée la distance séparant dans chaque isotherme, l'invariant, de la branche du sel d'Auger; une méthode graphique permet alors, par extrapolation, de déterminer la température pour laquelle cette distance s'annule, c'est-à-dire pour laquelle le sel d'Auger cesse d'apparaître.

Une deuxième méthode permet également de déterminer cette température limite : si l'on mesure la distance séparant les deux invariants pentaborate-sel d'Auger et diborate-sel d'Auger et si l'on porte cette longueur sur un graphique en fonction de la température, la courbe obtenue donne par extrapolation la valeur de la température pour laquelle

ces deux points se trouvent confondus en un seul, qui est alors l'invariant pentaborate-diborate.

Ces deux déterminations de la limite de stabilité du sel d'Auger conduisent à un même résultat : $T = 28 \pm 3^\circ\text{C}$. La solubilité de ce sel est alors non congruente; puis, quand la température s'élève, son domaine s'élargit et sa solubilité devient congruente au-dessus de 40°C . Au-delà, la longueur de la branche du sel d'Auger continue à croître avec la température, au détriment surtout de celle du diborate tétrahydraté qui, au-dessus de 56°C , cesse d'avoir une solubilité congruente.

20. Diagramme polythermique.

La figure 9 rassemble, sur les deux axes exprimant les compositions, toutes les isothermes, y compris celle de 30°C de Dukelski qui s'intègre très bien dans l'ensemble de nos résultats.

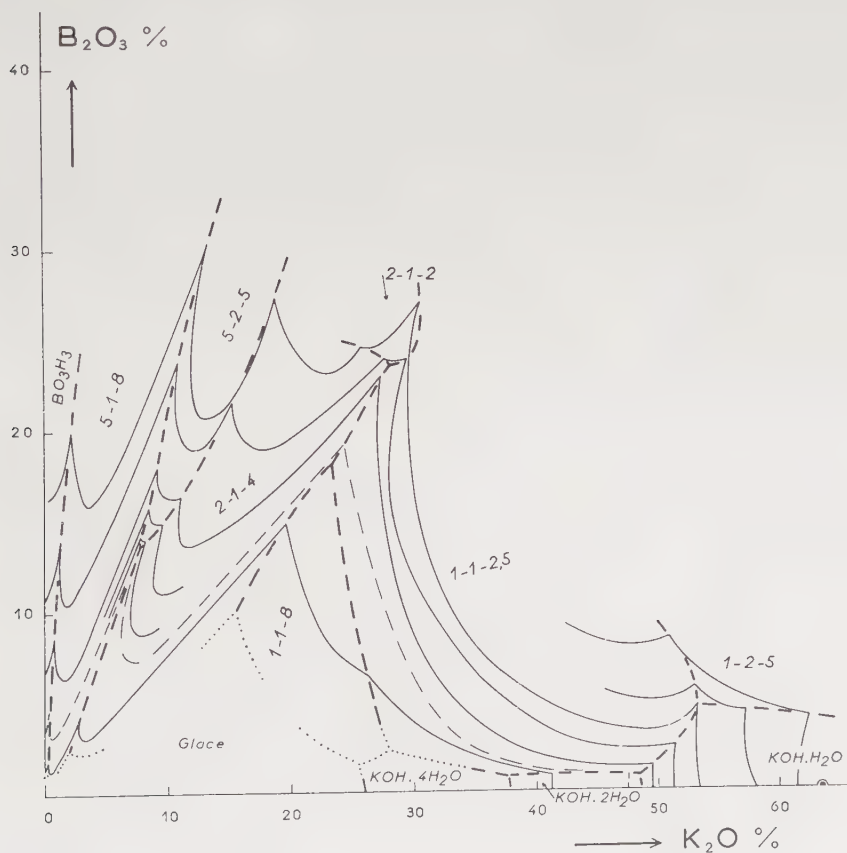


Fig. 9. — Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Diagramme polythermique (projection).

Cette figure représente donc la projection sur le plan des compositions des diverses nappes qui sont le lieu des solutions saturées en une seule phase solide. Les limites de ces nappes ont été tracées par des lignes en traits discontinus.

La nappe de la glace n'est pas figurée; son emplacement près de l'origine des axes est tout juste esquissé par quelques lignes en pointillé qui sont assez approximatives, et n'ont pour objet que de fixer les idées. Les seules données concernant cette nappe proviennent des eutexies

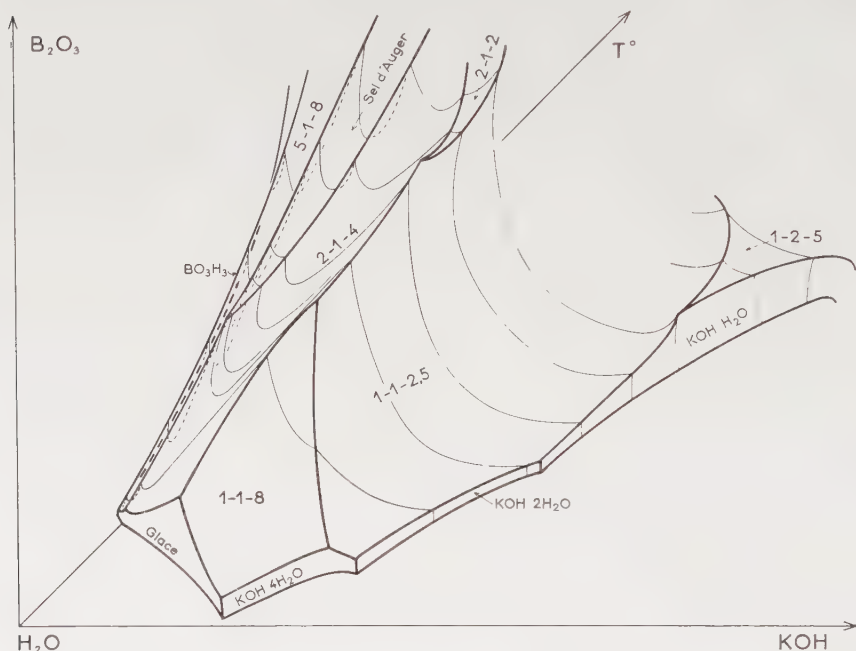


Fig. 10. — Système ternaire $H_2O-K_2O-B_2O_3$.
Diagramme polythermique (perspective cavalière).

glace dans cinq systèmes binaires renfermant l'eau (deux constituants et trois sels).

La figure 10 donne une perspective cavalière des nappes qui est plus suggestive que la simple projection orthogonale. Certaines de ces nappes sont, en partie ou en totalité, cachées du fait de leur extrême courbure, ou plus précisément de leur ravinement qui fait surgir leurs intersections comme des crêtes abruptes. Sur cette perspective la nappe de la glace est représentée entièrement, mais de manière très approchée. La nappe d'ébullition qui vers le haut et à droite devrait limiter le diagramme n'a pas été tracée, même approximativement, car elle n'atteint pas le plan $T-H_2O-KOH$ qui représente le système binaire H_2O-KOH .

Se raccordant à la nappe de glace on observe :

- la nappe de l'acide borique, complètement cachée, sauf au-dessus de 100°C ;
- celle du pentaborate octohydraté (5-1-8); elle est en partie cachée;
- celle du diborate tétrahydraté (2-1-4);
- celle du monoborate octohydraté (1-1-8);
- et enfin celle de la potasse tétrahydratée ($\text{KOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

A température plus haute d'autres nappes se forment :

- celle du sel d'Auger;
- celle du diborate dihydraté (2-1-2);
- celle du monoborate à $2,5\text{H}_2\text{O}$ (1-1-2,5);
- celle du monoborate dibasique (1-2-5).

Au total douze nappes sont dénombrées dans le système ternaire étudié sous la pression atmosphérique. La région située au-delà de la fusion congruente de la potasse monohydratée (149°C) a été exclue.

V. — LES SYSTÈMES BINAIRES EAU-BORATE DE POTASSIUM.

Afin de compléter l'examen du système ternaire eau-oxyde de potassium-anhydride borique, les borates de potassium ont donné lieu à une étude systématique. L'établissement des diagrammes d'équilibres liquide-solide des binaires eau-borate a fait appel aux diverses méthodes décrites au chapitre II. D'une part les mesures de solubilité à la pression atmosphérique jusqu'à la température d'ébullition de la solution saturée, et les mesures de solubilité sous pression aux températures supérieures, ont permis de dresser les branches de liquidus; d'autre part l'analyse thermique à l'échauffement, conduite également sous la pression atmosphérique et sous pression, avec étude calorimétrique des paliers d'invariance, a permis d'identifier les espèces chimiques en équilibre avec les solutions.

Remarquons que les équilibres ne sont plus établis à pression constante. Au-dessus de la température d'ébullition de la solution saturée, les mesures étant faites dans une bombe étanche, la pression est celle de la vapeur d'eau de la solution. Elle croît à mesure que la température s'élève pour atteindre une quarantaine d'atmosphères vers 300°C , mais cette pression n'a que peu d'influence sur les équilibres en phases condensées étudiés.

21. Le système binaire eau-monoborate de potassium.

Ce système a fait l'objet d'une Note aux *Comptes rendus* [61]. Le diagramme d'équilibre représenté sur la figure 11 groupe l'ensemble des résultats. En fonction de la température sont portées les compositions

pondérales en sel anhydre : $B_2O_3 \cdot K_2O$ (masse de sel anhydre pour 100 g de solution). Trois hydrates apparaissent comportant 8, 2,5 et 0,5 molécules d'eau. Le premier qui avait été signalé en 1921 par Rosenheim et Leyser ne se manifeste pas spontanément (voir § 14, isotherme $0^\circ C$ du système $H_2O-K_2O-B_2O_3$). Je me suis attaché à le faire apparaître; il demande pour cristalliser une agitation prolongée à une température voisine de $-60^\circ C$; une température inférieure de l'ordre de $-80^\circ C$ est encore plus favorable. L'eutexie glace ne se forme pas d'abord et

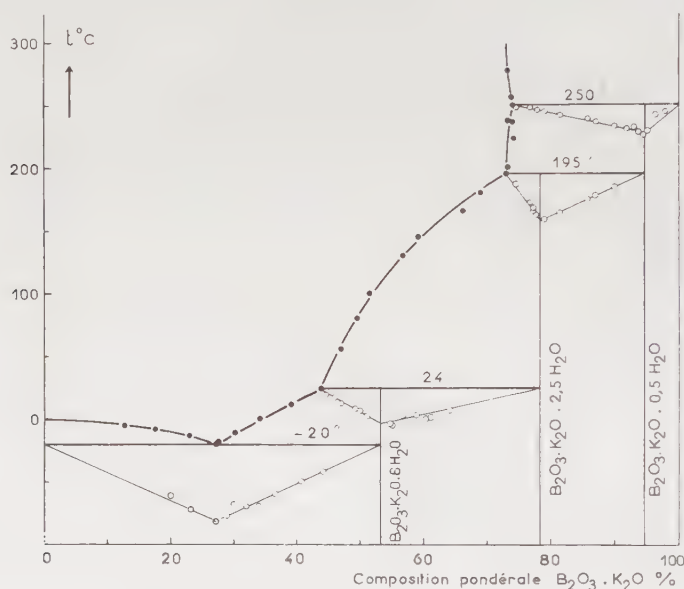


Fig. 11. — Système binaire $H_2O-B_2O_3 \cdot K_2O$.

- Mesure de solubilité.
- Durée du palier d'invariance.

la masse reste pâteuse; la fin de l'équilibre métastable est marquée par une prise en masse. La possession de germes, conservés en milieu réfrigéré, permet ensuite par ensemencement une cristallisation rapide et un travail facile.

La formule $B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 8H_2O$ résulte de l'exploitation du graphique de Tammann, tant pour l'eutexie glace-sel à $-20^\circ C$, que pour la transition $24^\circ C$. A cette température, ce monoborate se décompose pour donner l'hydrate à 2,5 molécules d'eau et une solution de composition pondérale 43,8 %.

L'hydrate $B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2,5H_2O$ est stable entre 24 et $195^\circ C$. Au-delà il donne naissance au monoborate à $0,5H_2O$; le liquide de transition a une composition pondérale de 73,0 %. Ce sel a demandé un examen

attentif en raison de l'incertitude que présentait la littérature scientifique sur sa composition (§ 1). L'étude calorimétrique des deux transitions 24 et 195°C a été utilisée; elle permet de rejeter avec certitude les formules en $3\text{H}_2\text{O}$ et en $2,66\text{H}_2\text{O}$. Cette dernière formule proposée par Lehmann et Gaube [38] repose principalement sur l'idée que l'édifice cyclisé de l'anion $[\text{B}_3\text{O}_6]^{2-}$ des métaborates alcalins anhydres doit se retrouver dans les sels hydratés; l'hydratation $2,66\text{H}_2\text{O}$ donnant alors la formule $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cette théorie est séduisante mais elle ne semble pas cadrer avec les faits expérimentaux. D'ailleurs les métaborates hydratés semblent avoir une structure différente de celle des composés anhydres et former des groupes de quatre atomes de bore (Dale [2]).

L'hydrate $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ apparaît à la transition de 195°C. Il se décompose à 250°C en fournissant le borate anhydre et une solution de composition 74,0 %. Ici encore c'est l'étude calorimétrique des invariants 195 et 250°C qui conduit à la composition $0,5\text{H}_2\text{O}$.

Les mesures de solubilité menées conjointement avec l'analyse thermique à l'échauffement ont permis de tracer les branches de liquidus. Le tableau X groupe les résultats obtenus. La solubilité du monoborate

TABLEAU X.

*Solubilité du monoborate de potassium
(masse de sel anhydre pour 100 g de solution).*

$t(^{\circ}\text{C})$.	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (g %).	Phases solides.	$t(^{\circ}\text{C})$.	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (g %).	Phases solides.
— 5...	12,8	Glace	100...	51,6	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
— 8...	17,6	»	130...	56,8	»
— 10...	20,0	»	145...	59,4	»
— 13...	22,9	»	150...	60,6	»
— 20...	27,1	Glace + 1.1.8 (Eutex.)	165...	65,8	»
— 18...	26,6	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$	180...	68,8	»
— 11...	30,2	»	195...	73,0	1.1.2.5 + 1.1.0,5 (Trans.)
0...	34,2	»	200...	73,1	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
10...	38,2	»	223...	74,2	»
11...	39,0	»	236...	74,0	»
24...	43,8	1.1.8 + 1.1.2,5 (Trans.)	237...	73,4	»
30...	44,4	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	250...	74,0	1.1.0,5 + 1.1.0 (Trans.)
50...	46,4	»	256...	73,8	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$
56...	47,0	»	277...	73,2	»
80...	49,6	»	300...	73,0	»

se révèle toujours congruente. En dessous de 122°C les équilibres correspondent à la pression atmosphérique. Au-dessus, et jusqu'à 300°C, les mesures ont été effectuées sous pression (§ 7).

L'étude thermogravimétrique du sel $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (voir *fig.* 18, p. 49) n'apporte pas d'indication supplémentaire en ce qui concerne le

nombre et l'identité des différents hydrates, mais confirme l'existence du $0,5\text{H}_2\text{O}$. Cette étude a été effectuée sous un courant d'azote desséché et soigneusement débarrassé de toute trace de gaz carbonique. Les courbes obtenues sont particulièrement nettes. Les mesures ont été effectuées avec des vitesses d'échauffement de 12 et $50^\circ\text{C}/\text{h}$; les résultats sont semblables. Un départ d'eau très rapide à la température de $16,4^\circ\text{C}$ conduit au monoborate à $0,5\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci se manifeste par un palier très net entre 195 et $22,4^\circ\text{C}$. Au-dessus de cette dernière température l'eau restante s'en va, et à 450°C le produit est totalement anhydre.

Les diagrammes de poudres des monoborates à 2,5 et $0,5\text{H}_2\text{O}$ et du monoborate de potassium anhydre sont représentés sur la figure 19 (p. 50). Il n'a pas été possible d'obtenir celui de l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$, la chambre de diffraction dont je disposais ne permettant pas de travailler à basse température. Seul le monoborate de potassium anhydre est mentionné sur le fichier de l'A. S. T. M. [56].

22. Le système binaire eau-diborate de potassium.

La figure 12 représente le diagramme d'équilibre de ce système.

La solubilité du diborate cesse d'être congruente au-dessus de 56°C (§15), c'est pourquoi le tracé en trait plein des branches de liquidus a été limité à cette température.

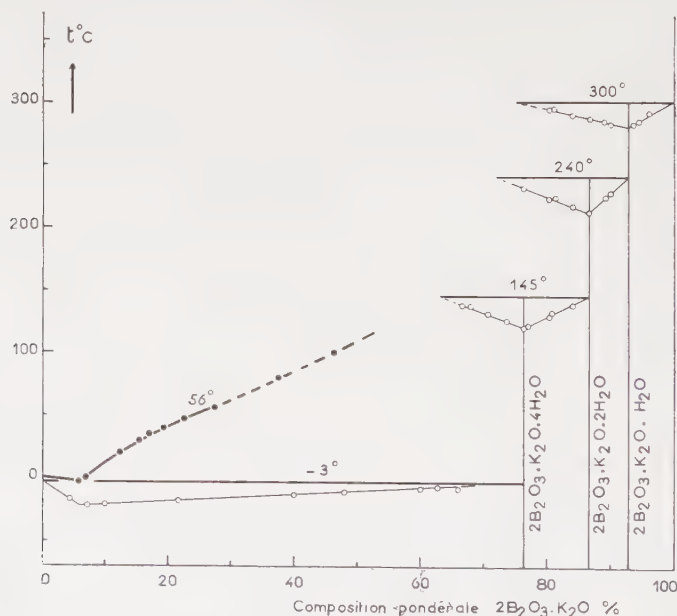


Fig. 12. — Système binaire $\text{H}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$.

- Mesure de solubilité.
- Durée du palier d'invariance.

Cependant, le diborate peut se maintenir en équilibre métastable avec sa solution jusqu'à 100°C et même largement au-dessus. La cristallisation du sel d'Auger ne s'effectue que difficilement en l'absence de germes. Elle nécessite 5 ou 6 h d'agitation. L'analyse thermique conduite rapidement permet l'exploration du domaine métastable avant que le sel d'Auger n'ait fait son apparition en quantité appréciable.

Étudié par analyse thermique à l'échauffement, le système binaire eau-diborate de potassium montre la présence de trois hydrates à 4, 2 et 1 molécules d'eau.

Le diborate tétrahydraté $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est en équilibre avec les solutions saturées depuis -3°C , température de l'eutexie glace-sel, jusqu'à 145°C ; il se décompose alors pour donner naissance au diborate à $2\text{H}_2\text{O}$ et à une solution dont la composition obtenue par extrapolation du graphique de Tammann et de la courbe de liquidus semble être voisine de 63 %.

A 240°C le dihydrate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se décompose à son tour. Les produits formés sont le monohydrate, et une solution dont la composition approximative indiquée par l'extrapolation du graphique de Tammann est de 72 %.

A 300°C le diborate à $1\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate en donnant le sel anhydre et une solution de composition approximative 75 %.

Les résultats des mesures de solubilité sont groupés dans le tableau XI.

TABLEAU XI.

*Solubilité du diborate de potassium
(masse de sel anhydre pour 100 g de solution)*

$t(^{\circ}\text{C}).$	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (%).	$t(^{\circ}\text{C}).$	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (%).
— 3.....	5,8	40.....	19,3
0.....	7,0	47.....	22,7
20.....	12,3	56.....	27,6
30.....	15,5	80.....	37,7 (*)
35.....	17,1	100.....	46,4 (*)

(*) Équilibre métastable.

La déshydratation a été suivie à la thermobalance. Les résultats obtenus sont identiques à ceux publiés par Haladjian et Carpéni [42]. L'étude thermogravimétrique étant effectuée en atmosphère saturée de vapeur d'eau à 90°C , deux paliers intermédiaires se manifestent à 150 et 250°C , correspondant aux diborates dihydratés et monohydratés. La déshydratation est totale vers 400°C .

Les diagrammes de poudres des diborates tétrahydraté et dihydraté, ainsi que celui du diborate anhydre, sont présentés sur la figure 22 (p. 53). Aucun de ces sels ne figure au fichier de l'A. S. T. M. [56]; on y trouve

en revanche le tableau des distances réticulaires d'un diborate pentahydraté. La comparaison de ce tableau avec celui du tétrahydrate montre qu'il s'agit de deux espèces cristallines différentes; cependant aucune référence n'étant donnée avec le diagramme de poudre du pentahydrate, il n'a pas été possible de savoir dans quelles conditions ce borate avait été préparé. Il existe bien comme nous le verrons au paragraphe 29 un pentahydrate du diborate de rubidium ainsi que du diborate de césium, mais les diagrammes de ces deux sels, concordant entre eux, ne montrent aucune ressemblance avec le tableau fourni par le fichier de l'A. S. T. M.

23. Le système binaire eau-pentaborate de potassium.

Le diagramme d'équilibre de ce système, représenté sur la figure 13 fait apparaître trois hydrates : les pentaborates octohydraté, dihydrate et monohydraté. Ce dernier n'a pas encore été signalé. Les compositions résultent toujours du tracé des graphiques de Tammann.

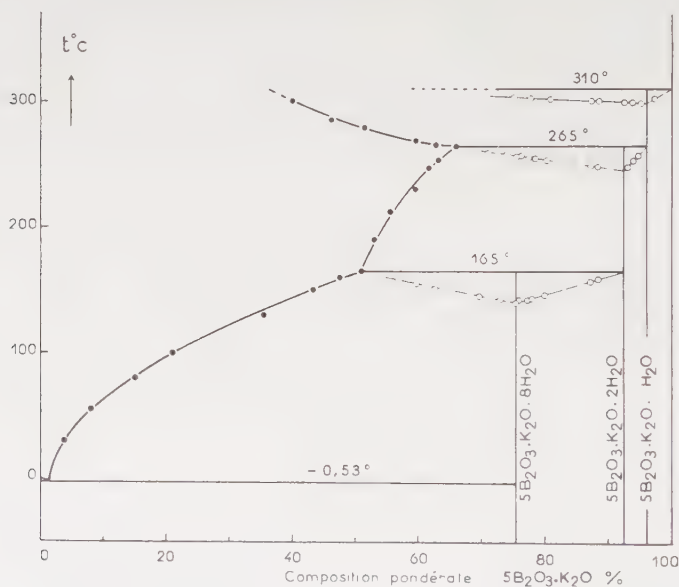


Fig. 13. — Système binaire $\text{H}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$.

- Mesure de solubilité.
- Durée du palier d'invariance.

L'octohydrate, $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, est en équilibre avec les solutions saturées de — $0,5^{\circ}\text{C}$, température de l'eutexie glace-sel, jusqu'à 165°C . Il se décompose alors pour donner le dihydrate et une solution de composition pondérale 51 %.

Au-dessus de 165°C et jusqu'à 265°C , c'est le dihydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui participe aux équilibres liquide-solide. A 265°C apparaît le monohydrate; le liquide de transition a une composition pondérale de 66 %.

Le monohydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a un domaine compris entre les deux transitions 265 et 310°C . A 310°C , c'est le pentaborate anhydre qui se dépose, la composition du liquide de transition obtenue par extrapolation est voisine de 37 %.

Jusqu'à $102,3^{\circ}\text{C}$, température d'ébullition de la solution saturée, les mesures de solubilité avaient été effectuées par Rollet et Andrès [40]. Ces mesures ont été poursuivies sous pression; le tableau XII groupe les résultats obtenus. La solubilité du pentaborate de potassium décroît très vite au-dessus de 265°C pour devenir nulle semble-t-il vers 400°C .

TABLEAU XII.

*Solubilité du pentaborate de potassium
(masse de sel anhydre pour 100 g de solution).*

$t(^{\circ}\text{C})$.	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (g %).	Phases solides.	$t(^{\circ}\text{C})$.	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (g %).	Phases solides.
0...	1,6	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	212...	55,6	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
30...	3,8	»	230...	59,6	»
56...	8,2	»	247...	61,8	»
80...	15,1	»	253...	63,1	»
100...	21,0	»	265...	66,0	5.1.2 + 5.1.1 (Trans.)
130...	35,6	»	265...	62,8	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$
150...	43,4	»	268...	59,6	»
160...	47,6	»	279...	51,4	»
165...	51,0	5.1.8 + 5.1.2 (Trans.)	285...	46,2	»
190...	53,0	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300...	40	»

L'étude thermogravimétrique du pentaborate de potassium octohydraté a déjà été effectuée par Haladjian et Carpeni [42]. Les courbes que j'ai obtenues avec une vitesse de chauffage de $12^{\circ}\text{C}/\text{h}$ sont semblables à celles de ces auteurs. Un départ très rapide d'eau a lieu à une température variant entre 120 et 170°C suivant le degré d'humidité de l'air. Vers 180°C un changement de vitesse se manifeste dans la déshydratation, et si l'on opère en atmosphère saturée d'eau à 90°C un palier apparaît pour la composition du $2\text{H}_2\text{O}$. Au-dessus de 250°C , la déshydratation se poursuit lentement, mais régulièrement, jusqu'au pentaborate anhydre; elle est totale vers 400°C .

Sur la figure 24 (p. 55), est présenté le diagramme de poudre du pentaborate octohydraté, ainsi que ceux des pentaborates anhydres α et β . Seul le pentaborate de potassium octohydraté figure déjà au fichier de l'A. S. T. M. [56].

24. Le système binaire eau-pentaborate dibasique de potassium.

Le pentaborate dibasique $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est appelé aussi sel d'Auger. Il a été préparé pour la première fois par cet auteur en 1925 à partir de solutions boriques chauffées en tubes scellés à $115\text{--}120^\circ\text{C}$ (§ 1). Son existence a longtemps été jugée incertaine, mais nous avons vu au chapitre IV que si sa cristallisation spontanée ne s'effectue qu'au-dessus de 80°C , il constitue par contre une phase stable du ternaire $\text{H}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ au-dessus d'une température voisine de 30°C ($28 \pm 3^\circ\text{C}$).

Carpéni et ses collaborateurs [31] ont étudié la déshydratation de ce sel à la thermobalance (§ 1). Se basant sur le fait que la déshydratation du monohydrate, $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, les conduit à un composé amorphe à réhydratation non réversible, ils concluent à la nature constitutive de la dernière molécule d'eau. C'est pourquoi ces auteurs écrivent le sel d'Auger $\text{K}_2\text{HB}_5\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui correspond en écriture dualistique à la formule $[5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cela présume l'existence d'un anion $[\text{HB}_5\text{O}_9]^{2-}$. J'ai adopté dans ce Mémoire cette écriture, n'ayant pu également mettre en évidence de sel anhydre, $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$, cristallisé. Il est bon cependant de noter que la preuve n'a pas été faite de l'existence de l'anion $[\text{HB}_5\text{O}_9]^{2-}$ plutôt que de celui, $[\text{B}_{10}\text{O}_{17}]^{4-}$ par exemple, qui correspondrait au sel anhydre. Les mesures électrométriques en solution [30] sont impuissantes à déterminer le degré d'hydratation d'un ion; d'autre part, la déshydratation rapide et complète de la plupart

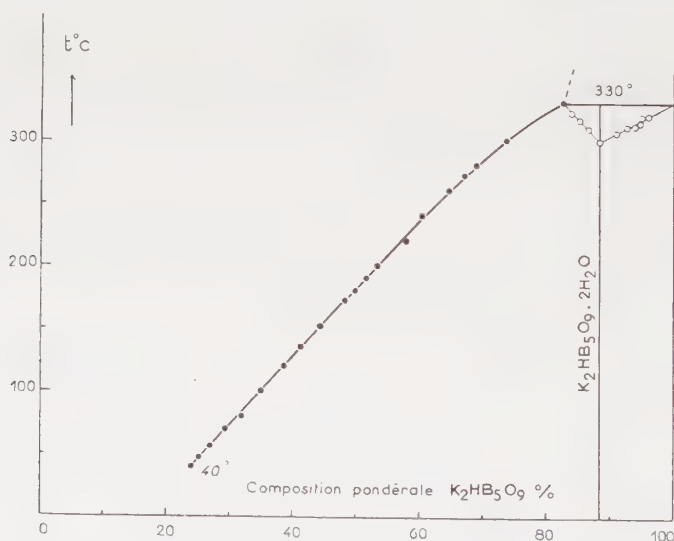


Fig. 14. — Système binaire $\text{H}_2\text{O-K}_2\text{HB}_5\text{O}_9$.

- Mesure de solubilité.
- Durée du palier d'invariance.

des borates conduit à un produit amorphe qui ne se réhydrate que très difficilement; beaucoup de borates anhydres ont été longtemps méconnus pour cela car ils demandent pour cristalliser, en l'absence de germes, de longs recuits à une température convenable. Quelques essais de recuits ont été tentés sur le sel d'Auger complètement déshydraté, mais sans résultat. Cependant on verra plus loin (§ 31) que le sel correspondant de rubidium est cristallisé à l'état anhydre.

La figure 14 représente le système eau-pentaborate dibasique de potassium. Sur l'axe des abscisses sont portés les pourcentages pondéraux en sel $K_2HB_3O_9$ pour 100 g de solution. Seul le dihydrate $K_2HB_3O_9 \cdot 2H_2O$ se manifeste, il se décompose avant de fondre à 330°C pour fournir le sel déshydraté $K_2HB_3O_9$ et une solution de composition 82,7 %.

La branche de liquidus débute à 40°C qui est la température au-dessous de laquelle la solubilité de ce sel cesse d'être congruente (§ 19), elle a été établie à partir de mesures de solubilité, à la pression atmosphérique et sous pression, effectuées jusqu'à la température de 350°C.

Le tableau XIII groupe les résultats obtenus.

TABLEAU XIII.

*Solubilité du pentaborate dibasique de potassium
(pourcentage pondéral pour 100 g de solution).*

$t(^{\circ}C).$	$5B_2O_3 \cdot 2K_2O$ (%).	$K_2HB_3O_9$ (%).	$t(^{\circ}C).$	$5B_2O_3 \cdot 2K_2O$ (%).	$K_2HB_3O_9$ (%).
40.....	23,2	24,00	180.....	48,4	50,00
47.....	24,2	25,00	190.....	50,0	51,70
56.....	26,2	27,10	200.....	51,6	53,35
70.....	28,6	29,55	220.....	56,0	57,90
80.....	31,0	32,05	240.....	58,4	60,35
100.....	33,8	34,95	260.....	62,7	64,80
120.....	37,2	38,45	272.....	65,0	67,20
135.....	40,0	41,35	280.....	66,8	69,05
152.....	43,0	44,45	300.....	71,4	73,80
173.....	46,8	48,35	330.....	80,0	82,70

La courbe de thermobalance représentée sur la figure 25 (p. 57) est analogue à celle obtenue par Carpeni. Elle semble indiquer la formation d'un monohydrate $K_2HB_3O_9 \cdot H_2O$ (en écriture dualistique $5B_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3H_2O$). Ce sel n'apparaît pas dans les équilibres liquide-solide du système binaire; mais il est possible qu'il se forme directement à partir du solide.

Le diagramme de poudre du sel $K_2HB_3O_9 \cdot 2H_2O$ est présenté dans la figure 26 (p. 57). La photographie du diagramme de diffraction de rayons X de ce sel avait déjà été donnée par Carpeni [31].

TROISIÈME PARTIE.

LES BORATES DE RUBIDIUM.

VI. — LE SYSTÈME TERNAIRE
EAU-OXYDE DE RUBIDIUM-ANHYDRIDE BORIQUE.

La seule isotherme de ce ternaire, connue jusqu'à maintenant, était celle établie à 18°C par Andrès [49]. Comme suite à l'étude du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, j'ai entrepris celle du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. L'isotherme 80°C a été dressée. J'ai également repris l'examen d'une partie de l'isotherme 18°C. Au cours de ce travail quelques difficultés ont été rencontrées :

— Le prix élevé des sels de rubidium, allié à la grande solubilité de la rubidine et des sels alcalins (diborate et monoborate), m'a contraint à n'utiliser que de très petites masses de produit. Des jaquettes thermostatiques ont été construites pour l'utilisation de tubes laboratoires de faible diamètre intérieur (10 mm). Les pipettes de prélèvement (§ 6) adaptées à ces tubes laboratoires ont un volume inférieur au centimètre cube.

Ces raisons, prix élevé et grande solubilité, m'ont conduit à abandonner l'étude des régions très riches en rubidine dans l'isotherme 80°C.

On ne trouve pas dans le commerce de rubidine assez pure. Cet hydroxyde a donc été préparé par électrolyse du carbonate de rubidium selon la technique décrite au paragraphe 11.

La carbonatation très rapide à l'air de la rubidine et du monoborate, d'autant plus sensible que les masses manipulées sont plus petites, a nécessité des précautions multipliées; préparation en atmosphère d'azote, manipulation en boîte à gants, dans l'air débarrassé de CO_2 .

L'attaque des matériaux par les borates riches en hydroxyde alcalin m'a amené à adopter l'argent vierge pour la préparation de ces borates et leur étude. Cependant, des tubes et agitateurs en polytétrafluoréthylène ont également été utilisés avec succès pour l'établissement des isothermes 80 et 18°C, et l'étude des solubilités du monoborate de rubidium aux températures inférieures à 100°C.

25. L'isotherme 18°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Cette isotherme a déjà été explorée par Andrès [49]. Cependant la solubilité à 18°C du monoborate de rubidium lue sur la courbe d'Andrès cadrait assez mal avec les mesures de solubilité de ce sel, effectuées lors

de l'établissement des branches de liquidus du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Rb}_2\text{O}$ (§ 28); d'autre part, au cours de cette même étude, un octohydrate : $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Rb}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ cristallisant à basse température a fait son apparition. Ces faits m'ont conduit à reprendre l'examen de la branche du monoborate de l'isotherme 18°C .

La figure 15 représente cette isotherme et le tableau XIV groupe les résultats obtenus.

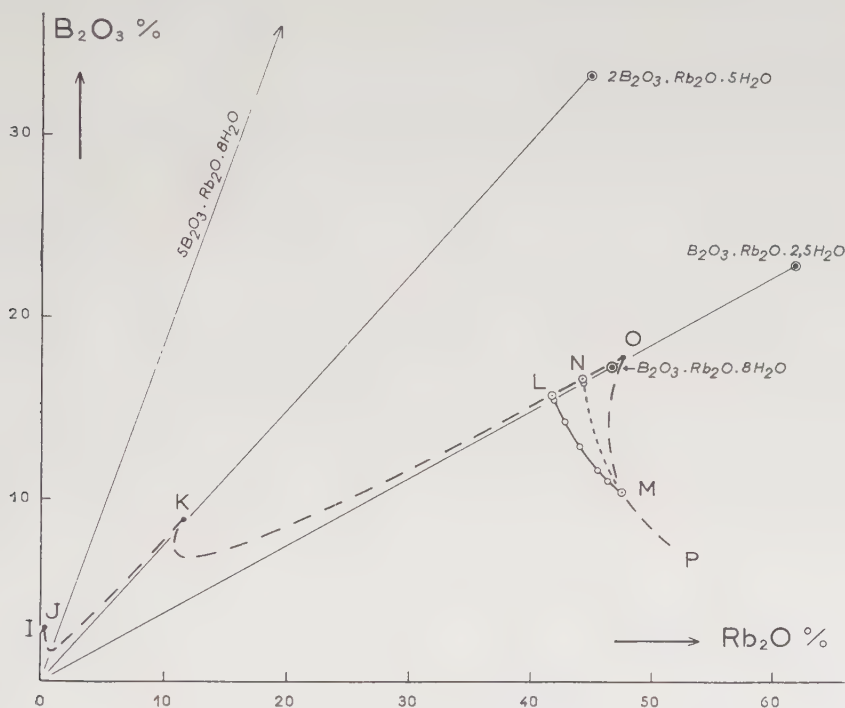


Fig. 15. — Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Isotherme 18°C .

— Isotherme d'Andrès.
 -○- Ce travail.
 - - - Équilibre métastable.

TABLEAU XIV.

Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Isotherme 18°C .

Rb_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.	Rb_2O (g %).	B_2O_3 (g %).	Phases solides.
44,6	16,6	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Rb}_2\text{O}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (*)	44,0	13,0	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Rb}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
44,5	16,9	(1.1.2,5 + 2.1.5) (*) (N)	42,8	14,4	"
47,5	10,5	1.1.2,5 + 1.1.8 (M)	41,85	15,6	"
46,35	11,1	$\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Rb}_2\text{O}\cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$	41,75	15,8	1.1.8 + 2.1.5 (L)
45,5	11,7	"			

(*) Équilibre métastable.

La branche LM correspondant au sel $B_2O_3 \cdot Rb_2O \cdot 8H_2O$ a été obtenue en ensemençant les mélanges avec des germes de cet hydrate préparé par cristallisation à des températures plus basses (dans la glace carbonique, aux environs de $-80^\circ C$). Comme dans le cas du sel correspondant de potassium, cet octohydrate ne semble pas apparaître spontanément à la température ordinaire, et cela explique pourquoi Andrès n'a pu l'obtenir à $18^\circ C$.

La branche PN correspond au monoborate à 2,5 molécules d'eau. Elle est métastable dans sa partie MN qui représente l'équilibre obtenu tant que l'octohydrate n'a pas été ensemenché.

La branche PO est celle qui a été tracée par Andrès. Elle semble erronée, et le fait doit être attribué à une légère carbonatation. L'étude du monoborate exige en effet de grandes précautions pour se placer à l'abri du gaz carbonique de l'air.

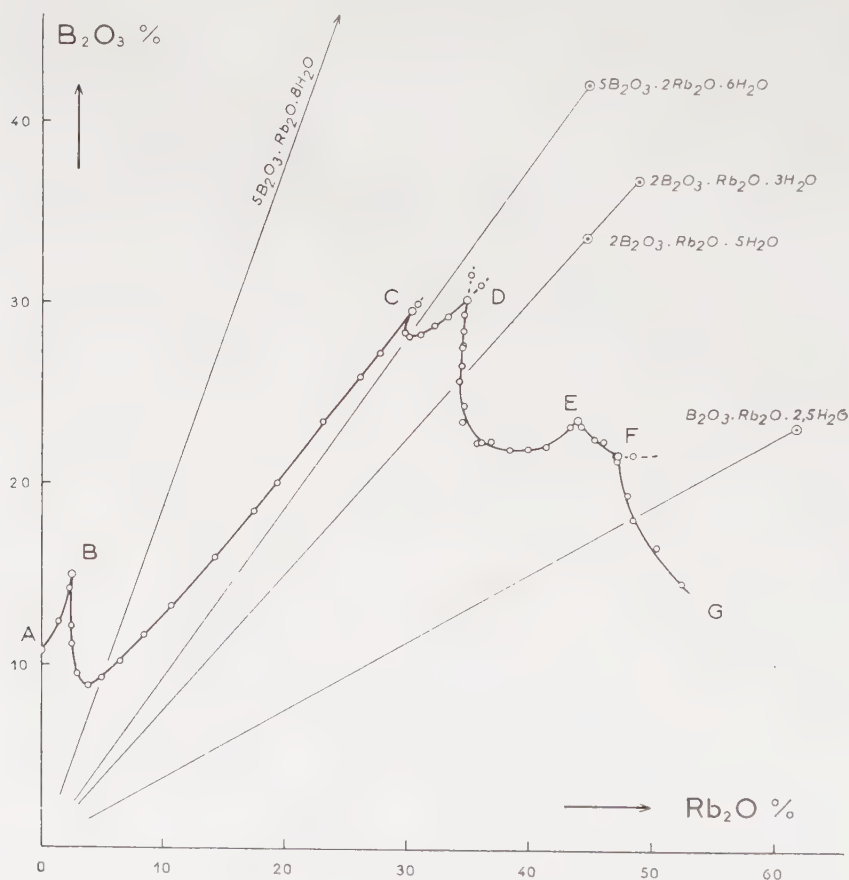


Fig. 16. — Système ternaire $H_2O-Rb_2O-B_2O_3$, Isotherme $80^\circ C$.

26. L'isotherme 80°C du système ternaire $H_2O-Rb_2O-B_2O_3$.

Cette isotherme est représentée sur la figure 16; le tableau XV groupe les résultats obtenus, les compositions portées sont toujours pondérales.

TABLEAU XV.

Système ternaire $H_2O-Rb_2O-B_2O_3$. Isotherme 80°C.

Rb ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.	Rb ₂ O (g %).	B ₂ O ₃ (g %).	Phases solides.
52,60	14,60	B ₂ O ₃ .Rb ₂ O.2,5H ₂ O (G)	35,40	31,50	2B ₂ O ₃ .Rb ₂ O.5H ₂ O (*)
50,60	16,60	»	35,00	30,15	2.1.5 + 5.2.6 (D)
48,60	18,10	»	36,20	30,90	5B ₂ O ₃ .2Rb ₂ O.6H ₂ O (*)
48,25	19,45	»	33,50	29,20	5B ₂ O ₃ .2Rb ₂ O.6H ₂ O
47,30	21,30	»	32,40	28,70	»
47,40	21,60	1.1.2,5 + 2.1.3 (F)	31,15	28,20	»
48,60	21,60	2B ₂ O ₃ .Rb ₂ O.3H ₂ O (*)	30,30	28,10	»
47,20	21,60	2B ₂ O ₃ .Rb ₂ O.3H ₂ O	29,90	28,35	»
46,20	22,40	»	30,50	29,50	5.2.6 + 5.1.8 (C)
45,50	22,50	»	31,00	29,95	5B ₂ O ₃ .Rb ₂ O.8H ₂ O (*)
44,40	23,20	»	27,90	27,20	5B ₂ O ₃ .Rb ₂ O.8H ₂ O
44,10	23,50	2.1.3 + 2.1.5 (E)	26,30	25,85	»
43,50	23,20	2B ₂ O ₃ .Rb ₂ O.5H ₂ O	23,20	23,40	»
41,50	22,10	»	19,45	20,05	»
40,00	22,00	»	17,55	18,50	»
38,50	21,90	»	14,30	15,90	»
37,00	22,40	»	10,70	13,25	»
36,20	22,30	»	8,50	11,65	»
35,80	22,25	»	6,50	10,20	»
34,70	23,40	»	5,00	9,30	»
34,90	24,30	»	3,90	8,85	»
34,50	25,40	»	3,00	9,50	»
34,40	25,70	»	2,60	11,10	»
34,60	26,50	»	2,55	12,10	»
34,75	26,80	»	2,50	14,95	5.1.8 + BO ₃ H ₃ (B)
34,65	27,50	»	2,40	14,20	BO ₃ H ₃
34,70	27,60	»	1,50	12,30	»
34,75	28,40	»	0	10,80	BO ₃ H ₃ (A)
34,80	29,30	»			

(*) Équilibre métastable.

Les phases solides qui se manifestent à cette température le long des diverses branches de courbes sont les suivantes :

Branches AB : BO₃H₃,» BC : 5B₂O₃. Rb₂O.8 H₂O,» CD : 5B₂O₃. 2Rb₂O.6 H₂O,» DE : 2B₂O₃. Rb₂O.5 H₂O,» EF : 2B₂O₃. Rb₂O.3 H₂O,» FG : B₂O₃. Rb₂O.2,5H₂O.

En plus du pentaborate octohydraté, du diborate pentahydraté et du monoborate à 2,5 molécules d'eau, qui étaient déjà présents sur l'isotherme 18°C d'Andrès, deux autres borates se manifestent à 80°C; ils sont nouveaux.

1° $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Ce pentaborate dibasique de rubidium correspond au sel d'Auger de potassium qui constitue une phase solide stable du système $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, mais son degré d'hydratation est différent et peut paraître *a priori* erroné; il ne concorde en effet ni avec celui du sel d'Auger de potassium qui cristallise avec $5\text{H}_2\text{O}$, ni avec celui du borate dibasique de sodium à $7\text{H}_2\text{O}$ (ezcurrite). Ce degré d'hydratation, tout surprenant qu'il soit, résulte de diverses mesures :

a. *Analyse directe de nombreux cristaux recueillis soigneusement et séchés en étuve à 70°C ou en dessiccateur à acide sulfurique concentré.* — Les résultats sont toujours extrêmement proches de $6\text{H}_2\text{O}$. L'incertitude de la méthode analytique est de $0,3\text{H}_2\text{O}$.

b. *Méthode des restes et des ensembles appliquée à l'isotherme 80°C.* — A vrai dire cette méthode manque un peu de précision dans le cas présent par suite de la forme de la branche du pentaborate dibasique de rubidium, qui est peu ouverte, et donne un angle de convergence des droites relativement petit. Le résultat ici ne serait pas incompatible avec une formule en $5\text{H}_2\text{O}$.

c. *Étude thermogravimétrique du pentaborate dibasique.* — Cette méthode est de beaucoup la plus précise et la plus sûre car elle met en évidence l'eau d'impregnation; elle est développée au paragraphe 31 de ce Mémoire.

2° $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Cet hydrate inférieur du diborate de rubidium constitue une phase cristallisée très stable, non hygroscopique, et susceptible de se conserver à la température ordinaire. Elle apparaît dans le système binaire $\text{H}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$ entre les deux transitions 104 et 172°C; elle se manifeste également de façon très nette lors de la déshydratation à la thermobalance du diborate de rubidium pentahydraté (§ 29).

Les trois borates signalés déjà par Andrès à 18°C et manifestés sur cette isotherme 80°C ont été contrôlés quant à leur composition.

Le pentaborate octohydraté montre un diagramme de rayons X analogue à celui du sel correspondant de potassium (*fig. 24*). Le degré d'hydratation a été confirmé par l'analyse directe et l'étude du système binaire $\text{H}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$ (§ 30).

Le diborate pentahydraté $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ s'introduit à la place d'un tétrahydrate qui serait attendu par analogie avec le diborate de potassium. Il importait de vérifier son degré d'hydratation. L'examen radiocristallographique (*fig. 22*) montre que les deux sels (potassium et rubidium) ont des structures cristallines très différentes. La teneur

en eau a été établie comme dans le cas du pentaborate dibasique de rubidium, à savoir : analyse directe de cristaux, application de la méthode des ensembles, étude thermogravimétrique. Il s'est ajouté encore l'étude calorimétrique de l'invariant 104°C du système binaire eau-diborate (voir § 29).

Pour la phase $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, la même incertitude que celle déjà signalée pour le sel correspondant de potassium planait sur le degré d'hydratation. La similitude radiocristallographique (*fig.* 19) a d'abord montré que les formules devaient être identiques. L'étude calorimétrique des invariants dans le système binaire eau-monoborate de rubidium (§ 28) a ensuite nettement confirmé l'hydratation en $2,5\text{H}_2\text{O}$.

27. Considérations d'ensemble.

Les deux isothermes étudiées montrent une grande similitude d'allure avec celles du système ternaire qui concerne les borates de potassium. Cependant l'analogie est moins étroite entre les phases solides qui, bien que de même type, manifestent dans le cas du rubidium des degrés d'hydratation quelquefois plus élevés (cas du pentaborate dibasique et cas du diborate).

Je n'ai pas poussé plus avant l'examen de ce système ternaire, la physionomie du diagramme étant suffisamment dégagée et les borates obtenus identifiés. Il restait à étudier les systèmes binaires formés par ces différents sels avec l'eau, et c'est l'objet du chapitre suivant.

On remarquera qu'il manque cependant à l'appel le monoborate dibasique de rubidium qui doit, selon toute probabilité, exister dans la zone la plus alcaline du système et sans doute aux températures supérieures à 100°C . Faute de temps, et aussi d'un stock suffisant de rubidine, je n'ai pas abordé cette région du système. C'est une lacune de ce travail et je compte la combler dans un proche avenir.

VII. — LES SYSTÈMES BINAIRES EAU-BORATE DE RUBIDIUM.

Quatre types de borates ayant été identifiés dans le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, il importait de rechercher les différents hydrates susceptibles d'exister et de les comparer avec les composés correspondants de potassium.

Les systèmes binaires eau-borate de rubidium ont été établis par analyse thermique à l'échauffement. J'ai utilisé pour cela une bombe à analyse thermique sous pression construite à cet effet avec des dimensions réduites (§ 5). Les branches de liquidus n'ont pas été dressées aux températures supérieures à 80°C . La grande solubilité des sels de rubidium à température élevée et leur prix ont été un obstacle à une étude des solubilités sous pression.

28. Le système binaire eau-monoborate de rubidium.

Ce système est représenté sur la figure 17. Il a tout d'abord été étudié jusqu'à 100°C par analyse thermique et mesure des solubilités sous la pression atmosphérique. Le tableau XVI groupe les résultats obtenus.

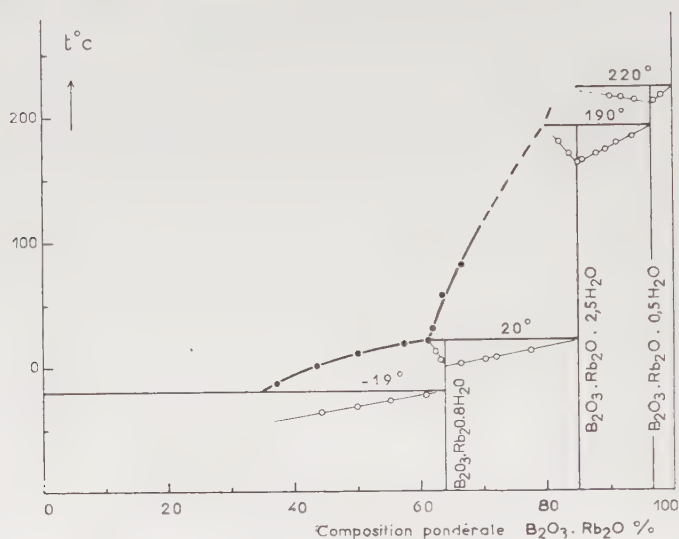


Fig. 17. — Système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}$.

- Mesure de solubilité.
- Durée du palier d'invariance.

TABLEAU XVI.

Solubilité du monoborate de rubidium
(masse de sel anhydre pour 100 g de solution).

t (°C).	$\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}$ (g %).	Phases solides.	t (°C).	$\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}$ (g %).	Phases solides.
-13,6...	37,6	$\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}.8\text{H}_2\text{O}$	20...	61,5	1.1.8 + 1.1.2, 5 (Trans.)
0...	44,4	"	30...	62,1	$\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}.2,5\text{H}_2\text{O}$
10...	50,2	"	56...	63,6	"
18...	57,45	"	80...	66,7	"

Ces mesures ont dévoilé l'existence d'un octohydrate, $\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}.8\text{H}_2\text{O}$, stable entre l'eutexie glace-sel à -19°C et la transition $+20^\circ\text{C}$. Cet octohydrate ressemble au sel correspondant de potassium. Il a été obtenu par la même méthode (§ 21). Sa mise en évidence m'a conduit à reprendre le tracé de la branche relative au monoborate de l'isotherme 18°C (§ 25) : ainsi qu'il était prévisible l'octohydrate constitue bien, à cette température, une phase stable du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Le reste du système binaire eau-monoborate de rubidium a été étudié seulement par analyse thermique sous pression.

Le monoborate de rubidium octohydraté se décompose à la température de 20°C, les produits formés sont : une solution de composition pondérale 61,3 % en sel anhydre et le monoborate à 2,5 molécules d'eau.

Le monoborate de rubidium à 2,5 H₂O a un grand domaine de stabilité compris entre les deux transitions 20 et 190°C; à cette dernière température il se décompose pour donner naissance au monoborate à 0,5 molécule d'eau et à un liquide de transition de composition approximative 79% (cette composition a été déterminée par extrapolation de la branche de liquidus et du graphique de Tammann). La formule B₂O₃.Rb₂O.2,5 H₂O attribuée à ce borate résulte de l'étude calorimétrique des deux transitions 20 et 190°C; elle correspond à celle adoptée pour le monoborate de potassium.

Le monoborate de rubidium à 0,5 H₂O est en équilibre avec les solutions saturées de 190 à 220°C. Au-dessus de cette température, c'est le monoborate de rubidium anhydre qui se dépose.

L'étude thermogravimétrique du sel B₂O₃.Rb₂O.2,5 H₂O a été effectuée en atmosphère d'azote avec une vitesse d'échauffement de 50°C/h; la courbe obtenue est représentée sur la figure 18. Une première déshydratation rapide s'effectue à 160°C et conduit au monoborate B₂O₃.Rb₂O.0,5 H₂O. Celui-ci se maintient entre 195 et 217°C; au-delà

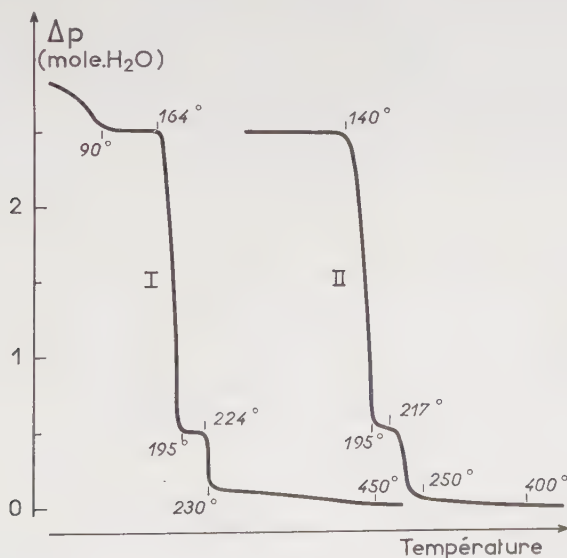


Fig. 18. — Courbes thermogravimétriques :

I. Système binaire H₂O-B₂O₃-K₂O.

II. Système binaire H₂O-B₂O₃-Rb₂O.

les dernières quantités d'eau partent et à 400°C le produit est entièrement déshydraté.

Les diagrammes de poudres des monoborates de rubidium à 2,5 et 0,5 molécules d'eau, ainsi que celui du monoborate de rubidium

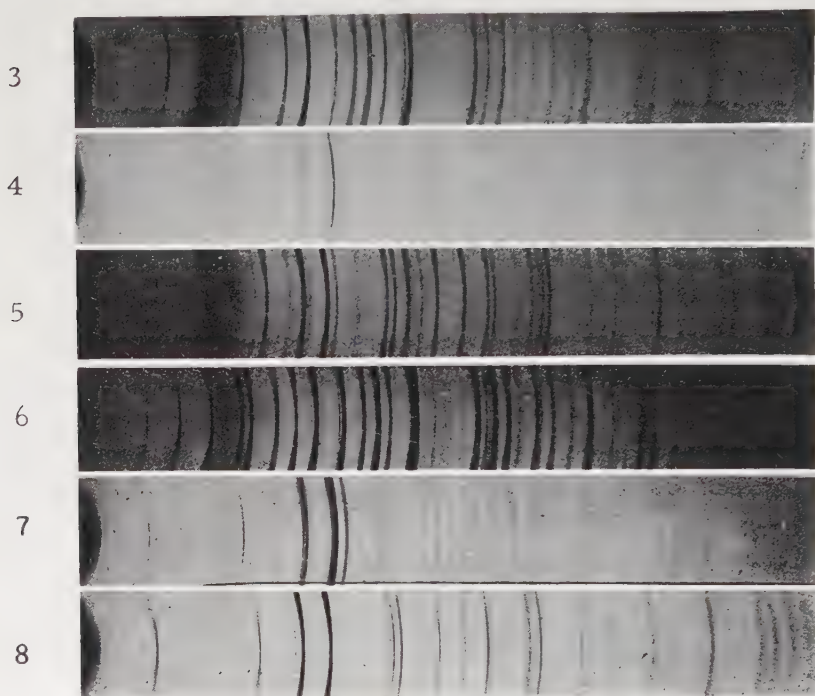


Fig. 19. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- | | |
|----|---|
| 3. | Monoborate de potassium à 2,5 H ₂ O. |
| 4. | » » à 0,5 H ₂ O. |
| 5. | » » anhydre. |
| 6. | » de rubidium à 2,5 H ₂ O. |
| 7. | » » à 0,5 H ₂ O. |
| 8. | » » anhydre. |

anhydre, sont présentés sur la figure 19. Aucun de ces sels n'est mentionné sur le fichier de l'A. S. T. M. [56]. L'examen des diagrammes de diffraction de rayons X de ces monoborates révèle une grande analogie de structure cristalline entre ces sels et les composés de même formule appartenant au potassium.

29. Le système binaire eau-diborate de rubidium.

Étudié seulement par analyse thermique sous pression, ce système binaire est représenté sur la figure 20. Quatre hydrates se sont manifestés : les diborates de rubidium à 5, 3, 2 et 1 molécules d'eau.

On doit noter que le diborate de rubidium, contrairement à ce qui se passe avec le sel de potassium, conserve très largement à 80°C une solubilité congruente.

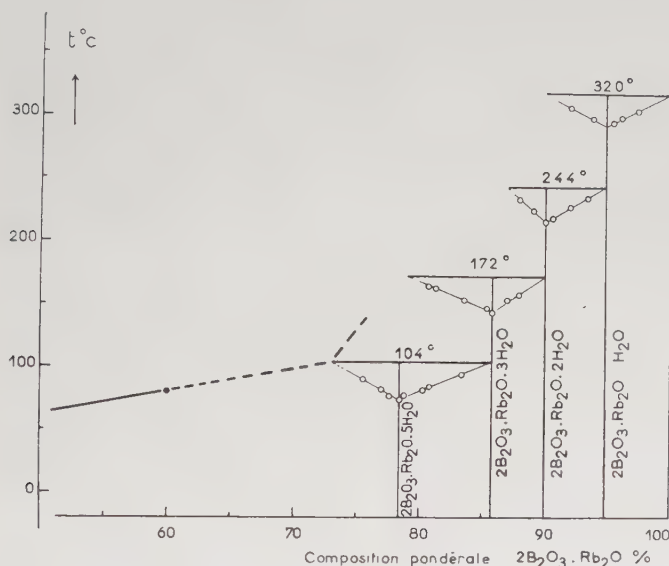


Fig. 20. — Système binaire $\text{H}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}$.

- Mesure de solubilité.
- Durée du palier d'invariance.

Le diborate $2\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}.5\text{H}_2\text{O}$ est une phase stable du ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ à la température ordinaire. Son degré d'hydratation est différent de celui du sel correspondant de potassium qui cristallise avec 4 molécules d'eau. Il se décompose dès 104°C et la calorimétrie de cet invariant établit nettement sa formulation en 5 H_2O . Les produits formés à 104°C sont une solution de composition approximative 73 % et le diborate de rubidium trihydraté. Ce dernier hydrate est nouveau.

Le diborate $2\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}.3\text{H}_2\text{O}$ constitue une phase stable, mais non congruente, du ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ à 80°C (§ 26). Cet hydrate est en équilibre avec les solutions saturées de 104 à 172°C ; il se décompose à cette dernière température pour donner naissance au diborate dihydraté. Le liquide de transition a une composition approximative de 79 %.

Le diborate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nouveau lui aussi, apparaît à 172°C et se décompose à 244°C en donnant le monohydrate et une solution de composition approximative 87 %.

A 320°C le monohydrate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se détruit à son tour en fournissant le sel anhydre.

L'étude thermogravimétrique du diborate de rubidium pentahydraté a été effectuée en atmosphère saturée de vapeur d'eau à 90°C . La courbe obtenue est représentée sur la figure 21. La déshydratation du diborate à $5\text{H}_2\text{O}$ s'effectue dès 72°C ; elle conduit vers 115°C au diborate trihydraté. Ce sel se déshydrate à son tour à 145°C . Le dihydrate se manifeste par un palier entre 190 et 245°C . Un quatrième palier de thermogravimétrie

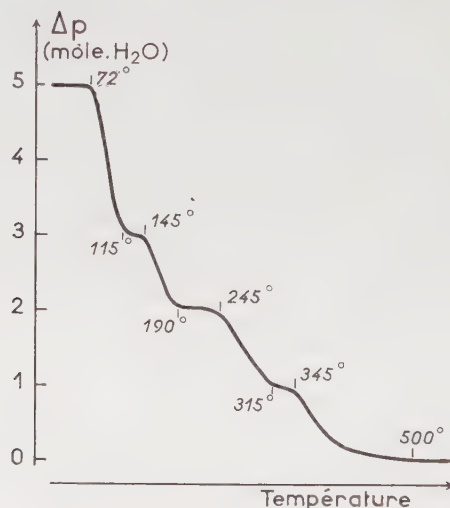


Fig. 21. — Système binaire $\text{H}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$. Courbe thermogravimétrique.

apparaît pour la composition du monohydrate entre 315 et 345°C , puis la déshydratation devient totale vers 480°C . On remarquera (le fait est peu fréquent) qu'ici les équilibres liquide-solide de l'analyse thermique sont en accord avec les résultats thermogravimétriques qui correspondent à des équilibres solide-vapeur.

Par contre, une étude thermogravimétrique en atmosphère saturée d'eau à 25°C n'a fait apparaître qu'un seul palier entre 118 et 150°C correspondant au diborate de rubidium trihydraté.

Les diagrammes de poudres des diborates de rubidium à 5 , 3 et $2\text{H}_2\text{O}$ ainsi que ceux du diborate de rubidium anhydre sont représentés sur la figure 22. Aucun de ces sels n'est mentionné sur le fichier de l'A. S. T. M. [56].

La comparaison radiocristallographique du pentahydrate avec le diborate de potassium tétrahydraté qui, par sa place dans le ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, est pour le potassium l'équivalent de ce sel de rubidium, montre que ces deux borates ont une structure différente.

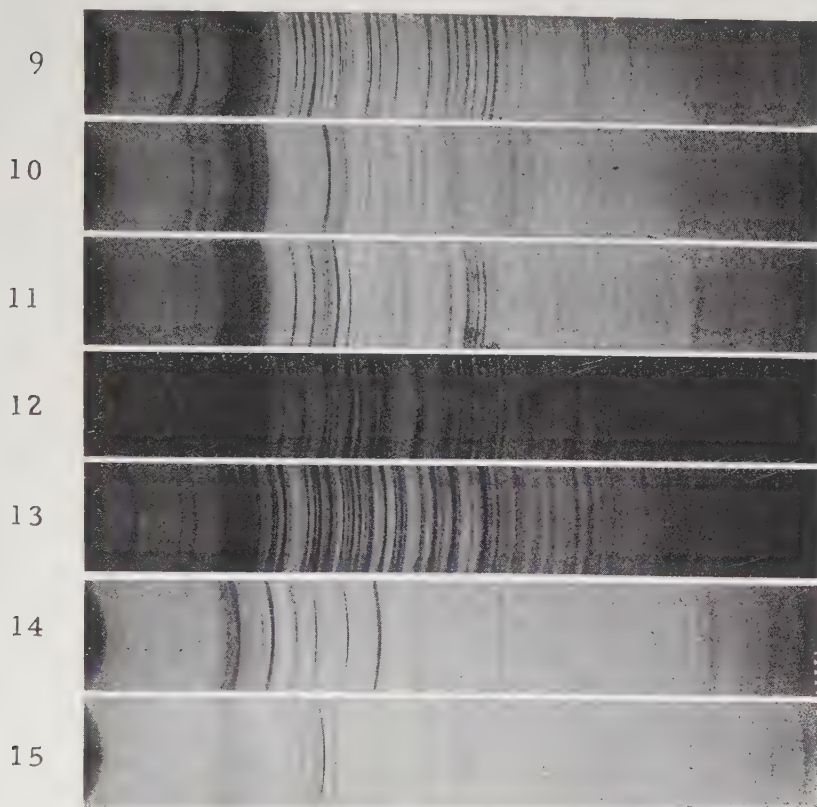


Fig. 22. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

9.	Diborate de potassium	à $4\text{H}_2\text{O}$.
10.	»	» à $2\text{H}_2\text{O}$.
11.	»	» anhydre.
12.	» de rubidium	à $5\text{H}_2\text{O}$.
13.	»	» à $3\text{H}_2\text{O}$.
14.	»	» à $2\text{H}_2\text{O}$.
15.	»	» anhydre.

Le fichier de l'A. S. T. M. comporte un tableau des distances réticulaires d'un diborate de potassium pentahydraté, mais ce tableau ne montre, non plus, aucune ressemblance avec celui du diborate de rubidium.

Par contre j'ai eu la possibilité de comparer le diagramme du diborate de rubidium pentahydraté avec celui du diborate de césium, qui cristallise également avec 5 molécules d'eau. Cette comparaison révèle une grande analogie de structure entre ces deux composés, confirmant ainsi le degré d'hydratation du sel de rubidium.

La comparaison des diborates dihydratés de rubidium et de potassium ne montre aucune analogie entre ces deux espèces cristallines, mais celle établie entre les composés anhydres révèle en revanche la similitude de ces deux borates.

30. Le système binaire eau-pentaborate de rubidium.

Étudié seulement par analyse thermique sous pression, le système eau-pentaborate de rubidium représenté sur la figure 23 montre trois

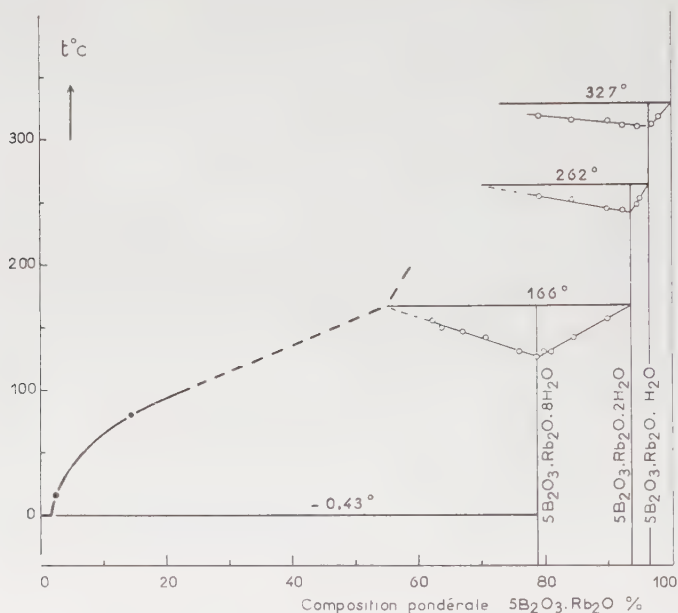


Fig. 23. — Système binaire $\text{H}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}$.

- Mesure de solubilité.
- Durée du palier d'invariance.

hydrates à 8, 2 et 1 H_2O . Seul le premier était déjà connu. L'étude des équilibres liquide-solide était limitée aux mesures de solubilité du pentaborate octohydraté jusqu'à $102,2^{\circ}\text{C}$, température d'ébullition normale de la solution saturée [40].

L'octohydrate $5\text{B}_2\text{O}_3.\text{Rb}_2\text{O}.8\text{H}_2\text{O}$ a un domaine compris entre l'eutexie glace-sel à $-0,43^{\circ}\text{C}$ et la transition 166°C ; les produits formés

à cette dernière température sont une solution de composition approximative 55 % et le pentaborate dihydraté.

Le dihydrate $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 262°C ; il donne alors lieu à une réaction de transition pour former le monohydrate qui, lui, est stable entre 262 et 327°C .

A 327°C c'est le pentaborate anhydre qui se dépose.

L'étude à la thermobalance de la déshydratation du pentaborate octohydraté n'a conduit à aucun résultat clair. C'était déjà le cas du sel correspondant de potassium.

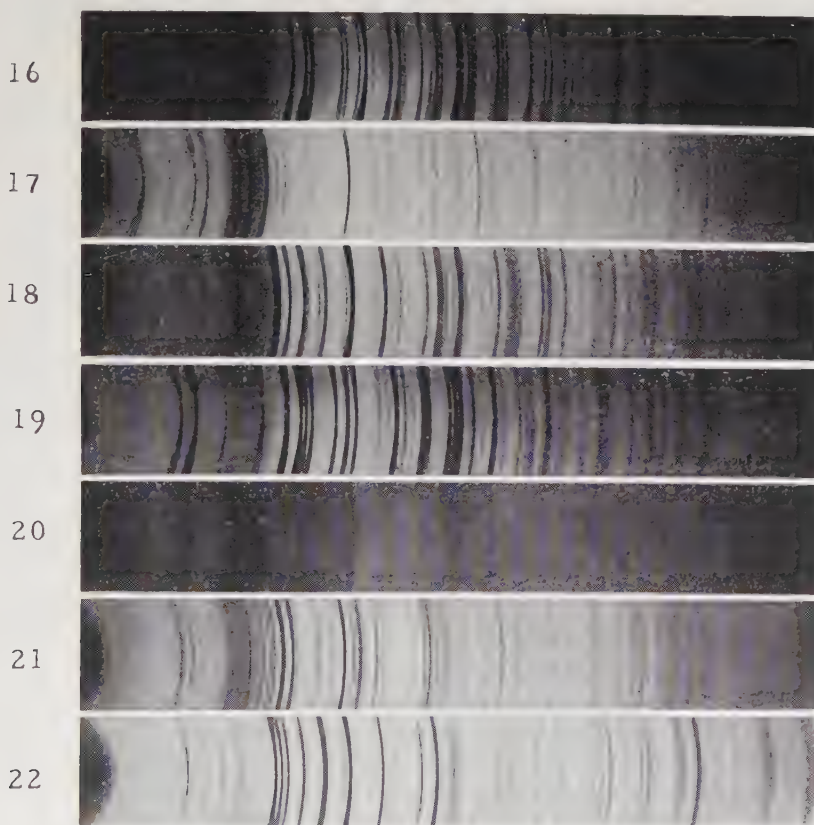


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

16.	Pentaborate de potassium	à $8\text{H}_2\text{O}$.
17.	»	» anhydre α .
18.	»	» anhydre β .
19.	» de rubidium	à $8\text{H}_2\text{O}$.
20.	»	» à $2\text{H}_2\text{O}$.
21.	»	» à $1\text{H}_2\text{O}$.
22.	»	» anhydre.

Les diagrammes de poudres des pentaborates de rubidium à 8, 2 et 1 molécules d'eau et celui du pentaborate anhydre sont présentés sur la figure 24.

La comparaison radiocristallographique de l'octohydrate avec le sel correspondant de potassium révèle une analogie certaine entre ces deux borates. D'autre part, si l'on compare le diagramme du pentaborate anhydre de rubidium avec ceux des sels anhydres α et β de potassium, on constate que le borate de rubidium obtenu présente une analogie avec la forme β du sel de potassium. On peut s'attendre, parallèlement à ce qu'on observe pour le pentaborate de potassium, à l'existence de trois formes α , β et γ du pentaborate de rubidium anhydre; l'espèce cristalline obtenue ici serait alors la forme β .

31. Le système binaire eau-pentaborate dibasique de rubidium. Étude thermogravimétrique.

Le binaire $\text{H}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Rb}_2\text{O}$ n'a été étudié ni par analyse thermique ni par mesures de solubilité, si l'on excepte une seule mesure à 80°C. Cependant afin de préciser le degré d'hydratation un peu imprévu ($6\text{H}_2\text{O}$) du sel apparu dans le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (§ 26), une étude thermogravimétrique a été entreprise.

La déshydratation de cristaux de pentaborate dibasique séchés à l'étuve à 80°C ou en dessiccateur à acide sulfurique, ou au contraire de cristaux très humides, a été suivie à la thermobalance; les courbes tracées sont toutes semblables. La figure 25 représente celle obtenue à partir de cristaux humides avec une vitesse d'échauffement de 50°C/h.

Les paliers observés correspondent aux hydrates à 6, 3 et 2 molécules d'eau. Le départ de l'humidité a lieu à 80°C, il conduit vers 98°C à la composition de l'hexahydrate. Ce borate se manifeste par un palier très net jusqu'à 155°C. Entre 200 et 214°C un petit palier apparaît qui correspond à la composition du trihydrate, puis entre 240 et 255°C c'est un dihydrate qui apparaît. La déshydratation devient totale à 450°C.

La comparaison de cet examen thermogravimétrique avec celui relatif au sel d'Auger de potassium ne montre comme analogie qu'un faible palier pour un hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$.

Le pentaborate dibasique de rubidium en équilibre dans l'isotherme 80°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ est donc un hexahydrate : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Son diagramme de diffraction de rayons X est présenté dans la figure 26. Le sel d'Auger de potassium $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et l'ezcurrite $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ possèdent des degrés d'hydratation qui encadrent celui du sel de rubidium. La comparaison radiocristallographique de ces trois pentaborates dibasiques alcalins était intéressante; elle n'a révélé aucune similitude de structure entre ces composés.

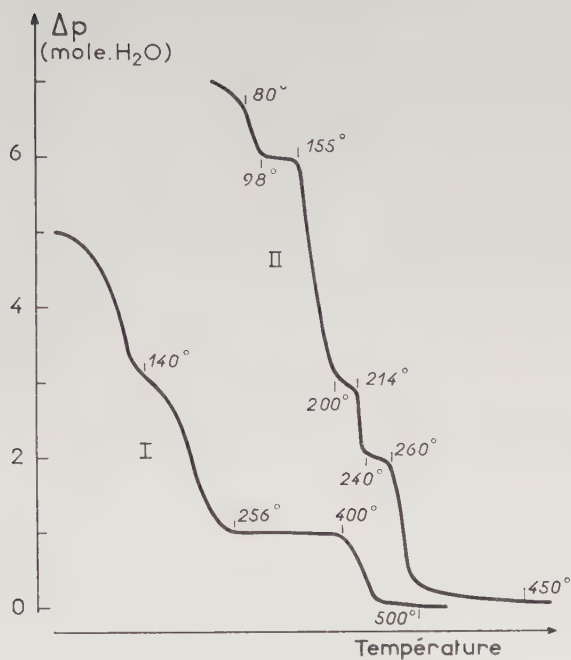
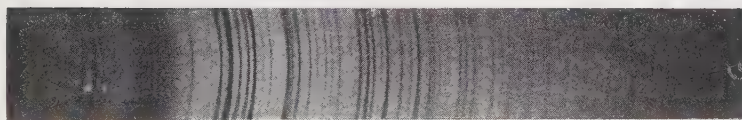


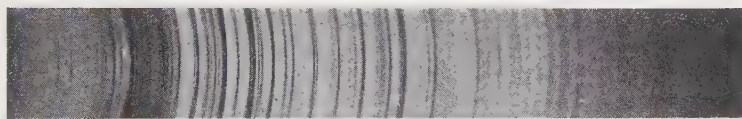
Fig. 25. — Courbes thermogravimétriques :

I. Système binaire H₂O-5B₂O₃.2K₂O.II. Système binaire H₂O-5B₂O₃.2Rb₂O.

23



24



25



Fig. 26. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

23. Pentaborate dibasique de potassium à 5H₂O.24. " " de rubidium à 6H₂O.

25. " " " anhydre.

Le diagramme relatif au sel anhydre $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Rb}_2\text{O}$ a également été obtenu (*fig. 26*). Ce composé (ou ce mélange) est bien cristallisé contrairement à ce qui se produit avec le sel d'Auger de potassium après déshydratation totale. Les raies du pentaborate anhydre de rubidium, ainsi que celles du diborate anhydre, ne se retrouvent pas dans le diagramme de diffraction de ce sel; mais, ne disposant pas des diagrammes du tétraborate $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$ et du triborate $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$, je n'ai pu vérifier si ce pentaborate dibasique de rubidium constituait, à l'état anhydre, un composé défini et non un mélange d'autres borates.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

L'étude des borates de potassium et de rubidium, objet de ce travail, a été conduite essentiellement par application de la loi des phases. Cette loi permet d'établir clairement l'existence d'une espèce chimique et de délimiter avec précision son domaine de stabilité.

Le seul système binaire constitué par l'anhydride borique et un oxyde basique que j'ai étudié (en partie seulement) concerne le potassium. Mes efforts ont porté principalement sur les systèmes renfermant l'eau et, notamment, sur la recherche des hydrates aux températures supérieures au point d'ébullition des solutions saturées.

A ce travail s'est ajouté une étude thermogravimétrique, méthode éminemment suspecte quand elle est utilisée seule à la recherche des hydrates, mais qui permet des recoupements ou des contrôles intéressants.

L'examen radiocristallographique des borates isolés a complété cette étude dans le but de conférer une fiche d'identité aux espèces chimiques et d'établir une comparaison entre les borates correspondants de potassium et de rubidium.

De nombreuses espèces chimiques nouvelles ont été caractérisées et isolées. Ce sont pour les borates de potassium :

- l'ennéaborate anhydre : $9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$,
- le monoborate dibasique pentahydraté : $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
- le pentaborate monohydraté : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

pour les borates de rubidium :

- le monoborate octohydraté : $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
- le diborate trihydraté : $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
- le diborate dihydraté : $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

- le diborate monohydraté : $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- le pentaborate dihydraté : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- le pentaborate monohydraté : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- le pentaborate dibasique hexahydraté : $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A cette liste il faut ajouter les borates entrevus par différents auteurs mais dont l'existence n'était pas clairement établie : d'une part, les monoborates de potassium et de rubidium à $0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, observés par Lehmann et Gaube au cours de la déshydratation des monoborates et indiqués avec une formule erronée : $0,66\text{H}_2\text{O}$, et d'autre part, le monoborate de potassium octohydraté, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, signalé en 1921 par Rosenheim et Leyser, mais d'après une simple analyse de cristaux.

Deux composés déjà identifiés avaient une teneur en eau controversée : les monoborates de potassium et de rubidium à $2,5\text{H}_2\text{O}$. Cette composition a pu être confirmée.

TABLEAU XVII.

Systèmes binaires.	Nature de l'équilibre invariant.	Phases solides.	T (°C).	Composition pondérales.
$\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \dots$	Eutexie	Glacé + $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	— 20	27,1
	Transition	Borate $8\text{H}_2\text{O}$ + borate $2,5\text{H}_2\text{O}$	24	43,8
	»	Borate $2,5\text{H}_2\text{O}$ + borate $0,5\text{H}_2\text{O}$	195	73,0
	»	Borate $0,5\text{H}_2\text{O}$ + borate anh.	250	74,0
$\text{H}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \dots$	Eutexie	Glacé + $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	— 3	5,8
	Transition	Borate $4\text{H}_2\text{O}$ + borate $2\text{H}_2\text{O}$	145	63
	»	Borate $2\text{H}_2\text{O}$ + borate $1\text{H}_2\text{O}$	240	72
	»	Borate $1\text{H}_2\text{O}$ + borate anh.	300	75
$\text{H}_2\text{O} - 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \dots$	Transition	Borate $8\text{H}_2\text{O}$ + borate $2\text{H}_2\text{O}$	165	51
	»	Borate $2\text{H}_2\text{O}$ + borate $1\text{H}_2\text{O}$	265	66
	»	Borate $1\text{H}_2\text{O}$ + borate anh.	310	37
$\text{H}_2\text{O} - 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \dots$	Transition	Borate $5\text{H}_2\text{O}$ + borate $1\text{H}_2\text{O}$	330	80,0
$\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \dots$	Eutexie	Glacé + $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	— 19	35
	Transition	Borate $8\text{H}_2\text{O}$ + borate $2,5\text{H}_2\text{O}$	20	61,5
	»	Borate $2,5\text{H}_2\text{O}$ + borate $0,5\text{H}_2\text{O}$	190	80
	»	Borate $0,5\text{H}_2\text{O}$ + borate anh.	220	—
$\text{H}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \dots$	Transition	Borate $5\text{H}_2\text{O}$ + borate $3\text{H}_2\text{O}$	104	73
	»	Borate $3\text{H}_2\text{O}$ + borate $2\text{H}_2\text{O}$	172	79
	»	Borate $2\text{H}_2\text{O}$ + borate $1\text{H}_2\text{O}$	244	87
	»	Borate $1\text{H}_2\text{O}$ + borate anh.	320	—
$\text{H}_2\text{O} - 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rb}_2\text{O} \dots$	Transition	Borate $8\text{H}_2\text{O}$ + borate $2\text{H}_2\text{O}$	166	55
	»	Borate $2\text{H}_2\text{O}$ + borate $1\text{H}_2\text{O}$	262	—
	»	Borate $1\text{H}_2\text{O}$ + borate anh.	327	—

Le diagramme polythermique sous la pression atmosphérique du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ a été tracé : douze nappes ont été identifiées. Le même système relatif au rubidium a été moins exploré ; il offre d'ailleurs une grande ressemblance avec le précédent mais certaines phases montrent des degrés d'hydratation différents.

L'étude a été prolongée sous pression jusqu'aux environs de 350°C pour certains systèmes binaires eau-borate, et les équilibres réunis dans le tableau XVII ont été observés pour la première fois.

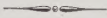
BIBLIOGRAPHIE.

- [1] EDWARDS et ROSS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 15, 1960, p. 329.
- [2] DALE, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 922.
- [3] PAULING, *The nature of the Chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, 3^e ed.
- [4] INGRI, LAGERSTROM, FRYDMAN et SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, t. 11, 1957, p. 1034.
- [5] KROGH-MOE, *Acta Cryst.*, t. 15, 1962, p. 190.
- [6] KROGH-MOE, *Phys. Chem. Glasses*, t. 3, 1962, p. 101.
- [7] KROGH-MOE, *Phys. Chem. Glasses*, t. 3, 1962, p. 1.
- [8] SVANSON, FORSLIND et KROGH-MOE, *J. phys. Chem.*, t. 66, 1962, p. 174.
- [9] ZACHARIASEN, *J. Chem. Phys.*, t. 5, 1937, p. 919.
- [10] FANG, *Z. Krist.*, t. 99, 1938, p. 1.
- [11] LEHMANN et TIESS, *Chem. Technik*, Berlin, t. 11, 1959, p. 260.
- [12] CHRIST, *Amer. Mineralogist*, t. 45, 1960, p. 334.
- [13] CHRIST, *Abstracts, Amer. Cryst. Association meeting*, 1959, p. 28.
- [14] EDWARDS, MORRISON, ROSS et SCHULTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 77, 1955, p. 266.
- [15] MENZEL et SCHULTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 251, 1943, p. 167.
- [16] MORIMOTO, *Miner. J.*, Japan, t. 2, 1956, p. 1.
- [17] BRAY, EDWARDS, O'KEEFE et ROSS, *Abstracts, Amer. Cryst. Association meeting*, 1959, p. 29.
- [18] CHRIST et GARRELS, *Amer. J. Sc.*, t. 257, 1959, p. 516.
- [19] ROSS et EDWARDS, *Acta Cryst.*, t. 12, 1959, p. 258.
- [20] MAREZIO, PLETTERINGER et ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, t. 16, 1963, p. 975.
- [21] KROGH-MOE, *Acta Cryst.*, t. 13, 1960, p. 889.
- [22] KROGH-MOE, *Arkiv Kemi*, t. 14, 1959, p. 451.
- [23] KROGH-MOE, *Arkiv Kemi*, t. 14, 1959, p. 439.
- [24] ZACHARIASEN, *Z. Krist.*, t. 98, 1937, p. 266.
- [25] ZACHARIASEN et PLETTERINGER, *Acta Cryst.*, t. 16, 1963, p. 376.
- [26] SMITH et RICHARDS, *Trans. Faraday Soc.*, t. 48, 1952, p. 307.
- [27] ROLLET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 200, 1935, p. 1763.
- [28] ROLLET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 202, 1936, p. 1863.
- [29] DUKELSKI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 50, 1906, p. 38.
- [30] CARPÉNI, *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 1327.
- [31] CARPÉNI, HALADJIAN et PILARD, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1634.
- [32] AUGER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 180, 1925, p. 1602.
- [33] VAN KLOOSTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 63, 1910, p. 123.
- [34] COLE, SCHOLES et AMBERG, *J. Amer. Ceram. Soc.*, t. 18, 1935, p. 59.
- [35] ATTERBERG, *Bull. Soc. chim.*, 1874, p. 350 ; *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 48, 1906, p. 367.
- [36] MENZEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 166, 1927, p. 63.

- [37] FERRARI et MAGNANI, *Gazz. chim. ital.*, t. 69, 1939, p. 276.
- [38] LEHMANN et GAUBE, *Z. Chem.*, t. 1, 1961, p. 93.
- [39] ROSENHEIM et LEYSER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 119, 1921, p. 1.
- [40] ROLLET et ANDRÈS, *Bull. Soc. chim.*, t. 49, 1931, p. 1065.
- [41] KROGH-MOE, *Acta Cryst.*, t. 14, 1961, p. 68.
- [42] HALADJIAN et CARPÉNI, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1629.
- [43] LAURENT, *C. R. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 6, 1850, p. 35.
- [44] LE CHATELIER, *Bull. Soc. chim.*, t. 21, 1899, p. 35.
- [45] KROGH-MOE, *Arkiv Kemi.*, t. 14, 1959, p. 567.
- [46] RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, t. 95, 1855, p. 199.
- [47] MAY, Brevet U. S., n^{os} 2.395.564 et 2.395.566, 26 février 1946.
- [48] CARPÉNI, *C. R. Acad. Sc.*, t. 228, 1949, p. 89; *Bull. Soc. chim.*, 1949, p. 344;
C. R. Acad. Sc., t. 239, 1954, p. 1500.
- [49] ANDRÈS, *Thèse*, Strasbourg, n^o 85 U, 1931; ROLLET et ANDRÈS, *Bull. Soc. chim.*,
t. 49, 1931, p. 847.
- [50] REISCHLE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 4, 1893, p. 173.
- [51] REISSIG, *Liebig's Ann.*, t. 127, 1863, p. 37.
- [52] ROLLET et BOUAZIZ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 250, 1960, p. 2578.
- [53] BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
- [54] SCHREINEMAKERS, *Z. physik. Chem.*, t. 11, 1893, p. 76.
- [55] CHRÉTIEN, *Thèse*, Paris, 1929; *Ann. Chim.*, t. 12, 1929, p. 26.
- [56] *X Ray Diffraction Data Cards* publié par Joint Committee on Chemical Analysis,
Copyright by Amer. Soc. Testings Materials.
- [57] ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 146.
- [58] KROGH-MOE, *Arkiv Kemi.*, t. 12, 1958, p. 247.
- [59] ROLLET et TOLÉDANO, *C. R. Acad. Sc.*, t. 255, 1962, p. 2261.
- [60] SBORGI et MECACCI, *Atti, Acad. Lincei*, t. 24, 1915, p. 443; t. 25, 1916, p. 327
et 445.
- [61] TOLÉDANO, *C. R. Acad. Sc.*, t. 254, 1962, p. 2348.

(Manuscrit reçu le 20 décembre 1963.)

DEUXIÈME THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les résines échangeuses d'ions complexantes

Vu et approuvé :

Paris, le 10 janvier 1964.

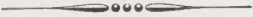
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Jean ROCHE



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

55, Quai des Grands-Augustins.

166013-64

Dépôt légal, imprimeur, 1964, n° 1663.

Imprimé en France

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

55, Quai des Grands-Augustins.

166013-64

Dépôt légal, imprimeur, 1964, n° 1663.

Imprimé en France